

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002 年 10 月 3 日 (03.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/076924 A1(51) 国際特許分類: C07C 217/08, C07F 9/08, 9/54,  
H01G 9/038, C07D 295/08, H01M 10/40園尾 龍哉 (MARUO, Tatsuya) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県  
千葉市緑区 大野台一丁目 2 番 3 号 日清紡績株式  
会社 研究開発センター内 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/02845

(22) 国際出願日: 2002 年 3 月 25 日 (25.03.2002)

(74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA, Takashi); 〒104-0061 東京  
都中央区銀座二丁目 1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル  
2 階 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

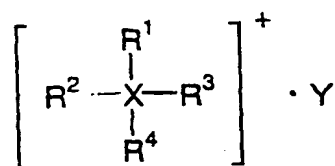
(30) 優先権データ:  
特願2001-87221 2001 年 3 月 26 日 (26.03.2001) JP  
特願2001-272834 2001 年 9 月 10 日 (10.09.2001) JP(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,  
ZM, ZW.(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日清紡績  
株式会社 (NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) [JP/JP];  
〒103-8650 東京都中央区日本橋人形町二丁目 3 1 番  
1 1 号 Tokyo (JP).(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特  
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 貴哉  
(SATO, Takaya) [JP/JP]; 〒267-0056 千葉県 千葉市緑  
区 大野台一丁目 2 番 3 号 日清紡績株式会社 研究  
開発センター内 Chiba (JP). 増田 現 (MASUDA, Gen)  
[JP/JP]; 〒267-0056 千葉県 千葉市緑区 大野台一丁  
目 2 番 3 号 日清紡績株式会社 研究開発センター内  
Chiba (JP). 野津 龍太郎 (NODU, Ryutaro) [JP/JP]; 〒  
267-0056 千葉県 千葉市緑区 大野台一丁目 2 番 3 号  
日清紡績株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: IONIC LIQUID, ELECTROLYTE SALT FOR STORAGE DEVICE, ELECTROLYTIC SOLUTION FOR STORAGE  
DEVICE, ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR, AND SECONDARY BATTERY(54) 発明の名称: イオン性液体、蓄電デバイス用電解質塩、蓄電デバイス用電解液、電気二重層キャパシタ、およ  
び二次電池

(1)

of R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> is the alkoxyalkyl; X represents nitrogen or phosphorus; and Y represents a monovalent anion.(57) Abstract: A storage device having excellent  
low-temperature characteristics, which contains a  
quaternary salt (or ionic liquid) represented by the  
following general formula (1) as an electrolyte salt or  
electrolytic liquid: (1) wherein R<sup>1</sup> to R<sup>4</sup> are the same or  
different and each represents C<sub>1-5</sub> alkyl or alkoxyalkyl  
represented by R'-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, provided that at least one

[続葉有]

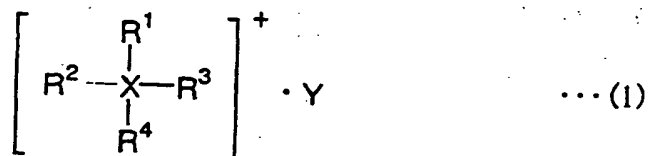
BEST AVAILABLE COPY

WO 02/076924 A1



## (57) 要約:

下記一般式(1)で示される4級塩(またはイオン性液体)を蓄電デバイス用電解質塩または蓄電デバイス用電解液として用いることで、低温特性に優れた蓄電デバイスを提供することができる。



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基であるが、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは前記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。)

## 明 細 書

イオン性液体、蓄電デバイス用電解質塩、蓄電デバイス用電解液、電気二重層キャパシタ、および二次電池

## 5 技術分野

本発明は、イオン性液体、蓄電デバイス用電解質塩、蓄電デバイス用電解液、電気二重層キャパシタ、および二次電池に関する。

## 背景技術

10 イオン性化合物は、通常、プラスに帯電したカチオンとマイナスに帯電したアニオンとが静電氣的に引き合って結晶を構成している。このイオン性化合物は、水をはじめとする種々の液体に溶解し、電気を流す液体、すなわち、電解質溶液を与え、例えば、非水電解質電池、キャパシターにおいては、一般的に有機溶媒にイオン性化合物を溶か  
15 した電解液が用いられている。

ところで、イオン性化合物の中には、温度を上げてイオン間の相互作用に打ち勝つ程に熱運動を活発化させることで、そのもの自体が液体となり電気を通すようになるものがあり、このような状態の塩は、通常、熔融塩と呼ばれる。

20 この熔融塩中に存在する化学種は、全て電荷を帯びたカチオンまたはアニオンであり、中性の原子や分子は存在しない。したがって、熔融塩中では、水に対する還元力や酸化力が強すぎるために電解質水溶液からでは得ることのできない元素、すなわち、アルカリ金属、アルミニウム、希土類元素といった金属、またはフッ素などの非金属等を  
25 電気分解して単体の形で得ることができ、これが熔融塩の主な工業的用途となっている。

さらに、上記熔融塩の中には、室温においても液体状態を保ち、極低温で固化しないものもあり、このような室温以下で液体状態を保つ熔融塩は、特に室温熔融塩またはイオン性液体と呼ばれている。イオ

ン性液体を構成するカチオンとアニオンとは、その間の静電的相互作用が小さくなるように、どちらか一方または両方が、ある程度の大きさを有する分子イオンであるとともに、電荷もまた静電的相互作用を小さくする理由で1価である。

5 上記イオン性液体を用いた電解による電析や、電池等の電解質への応用研究が精力的に進められているが、一般的に、イオン性液体は、吸湿性が高く、空気中での取り扱いが困難であるという欠点があり、その応用が十分になされているとはいえない。

このような状況下、1992年にWilkesらによって報告され  
10 た1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートは、空気中でも取り扱うことができる画期的なイオン性液体で、これをきっかけにして側鎖の異なる多数のアルキルイミダゾリウムカチオンと、種々のアニオンとを組み合わせたイオン性液体が多数合成されるようになり、これらについて、その物性や応用に関する研究が盛んに行わ  
15 れているものの、より簡便に製造でき、かつ、取り扱い易い種々のイオン性液体の開発が望まれているのが現状である。

一方、非水電解液系電気二重層キャパシタは、大電流で充放電可能という特徴を有しているため、電気自動車、補助電源等のエネルギー貯蔵装置として有望である。

20 従来の非水電解液系電気二重層キャパシタは、活性炭などの炭素質材料を主体とする正、負極の分極性電極および非水電解液から構成されるが、キャパシタの耐電圧や、静電容量には非水系電解液の組成が大きな影響を及ぼすことが知られている。

上記非水電解液は、電解質塩と非水系有機溶媒とから構成され、こ  
25 れら電解質塩および非水系有機溶媒の組み合わせについては、現在まで種々検討されてきている。

例えば、電解質塩としては、第4級アンモニウム塩（特開昭61-32509号公報、特開昭63-173312号公報、特開平10-55717号公報等）や、第4級ホスホニウム塩（特開昭62-25

2927号公報等)等が、有機溶媒への溶解性および解離度、ならびに電気化学的安定域が広いことからよく用いられている。一方、有機溶媒としては、高誘電率で電気化学的安定域が広く、高沸点であるものが望まれており、一般的には、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、スルホラン等がよく用いられている。

しかしながら、現在用いられている非水電解液系電気二重層キャパシタでは、通常用いられている有機溶媒に対する電解質塩(4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等)の溶解性が十分であるといえず、その添加量には限界がある。その結果、非水電解液のイオン伝導度が低くなるとともに、電気二重層キャパシタの静電容量も低くなるという問題があった。

また、電解質塩の溶解性が低いことから、低温時に電解質塩が結晶化し易いため、電気二重層キャパシタの低温特性にも問題があった。

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、簡便かつ効率的に製造し得るイオン性液体、非水電解液用有機溶媒に対する溶解性に優れるとともに低融点を有する蓄電デバイス用電解質塩、およびこの電解質塩を含む蓄電デバイス用電解液、ならびにこの電解液を用いて構成される、低温特性に優れた電気二重層キャパシタおよび二次電池を提供することを目的とする。

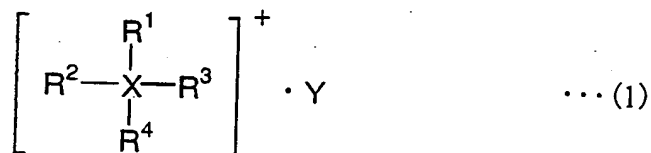
本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、置換基としてアルコキシアルキル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩の中に低融点でイオン性液体として優れた性質を有するものがあることを見いだした。

また、置換基としてアルコキシアルキル基を有する4級アンモニウム塩、4級ホスホニウムが、蓄電デバイスに用いられる非水系有機溶媒への溶解性に優れ、しかも低融点を有しているため、これらの4級塩を用いて電解液を調製した場合に、従来よりも高濃度にすることが

でき、かつ、低温時における電解質塩の析出が起こりにくいことを見いだすとともに、この電解液を用いて作製された電気二重層キャパシタが、高静電容量を有し、低温特性に優れることを見いだし、本発明を完成した。

5 従って、本発明は、

1. 下記一般式(1)で示され、融点が50℃以下であることを特徴とするイオン性液体、



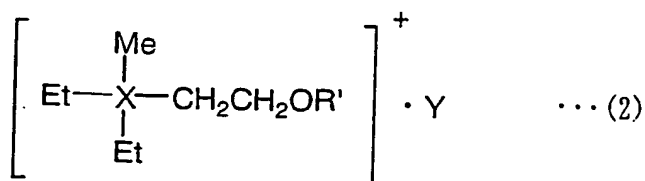
〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基( $R'$ はメチル基またはエチル基を示し、 $n$ は1～4の整数である。)を示し、これら $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 $X$ は窒素原子またはリン原子を示し、 $Y$ は一価のアニオンを示す。〕

2. 融点が25℃以下であることを特徴とする1に記載のイオン性液体、

3. 前記 $X$ が窒素原子であることを特徴とする1または2に記載のイオン性液体、

4. 前記 $X$ が窒素原子、 $R'$ がメチル基、 $n$ が2であることを特徴とする3に記載のイオン性液体、

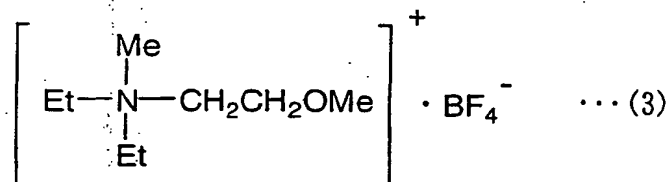
5. 下記一般式(2)で示されることを特徴とする1または2に記載のイオン性液体、



〔式中、R' はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。〕

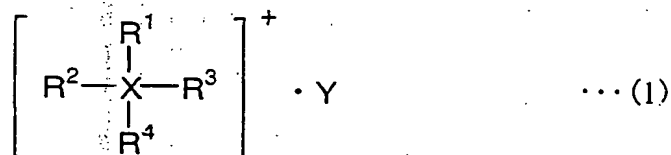
6. 前記Yが $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、または $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ であることを特徴とする1～5のいずれかに記載のイオン性液体、

7. 下記式(3)で示されることを特徴とする5に記載のイオン性液体、



10 〔式中、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。〕

8. 下記一般式(1)で示される4級塩からなることを特徴とする蓄電デバイス用電解質塩、



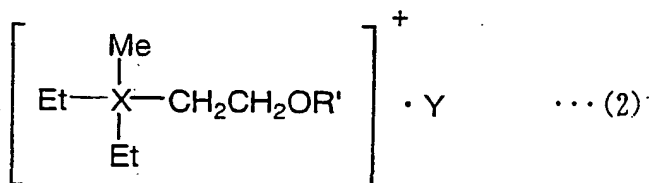
15 〔式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $\text{R}'-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$ で表されるアルコキシアルキル基( $\text{R}'$ はメチル基またはエチル基を示し、 $n$ は1～4の整数である。)を示し、これら $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。〕

9. 前記Xが窒素原子である4級アンモニウム塩からなることを特徴とする8に記載の蓄電デバイス用電解質塩、

10. 前記Xが窒素原子、 $\text{R}'$ がメチル基、 $n$ が2である4級アンモニウム塩からなることを特徴とする9に記載の蓄電デバイス用電解

質塩、

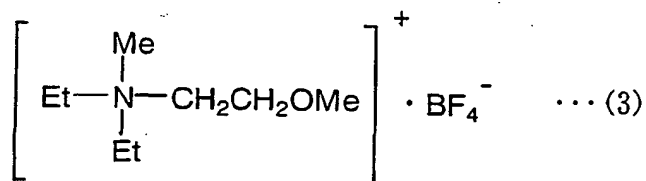
11. 下記一般式(2)で示される4級塩からなることを特徴とする8に記載の蓄電デバイス用電解質塩、



5 [式中、R'はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。]

12. 前記Yが $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、または $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ であることを特徴とする8~11のい  
10 ずれかに記載の蓄電デバイス用電解質塩、

13. 下記式(3)で示されることを特徴とする11に記載の蓄電デバイス用電解質塩、



[式中、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。]

15 14. 融点が25℃以下であることを特徴とする8~13のいずれかに記載の蓄電デバイス用電解質塩、

15. 1~7のいずれかに記載のイオン性液体のみからなることを特徴とする蓄電デバイス用電解液、

20 16. 14に記載の蓄電デバイス用電解質塩のみからなることを特徴とする蓄電デバイス用電解液、

17. 1~7のいずれかに記載のイオン性液体の少なくとも1種と、非水系有機溶媒とを含んでなることを特徴とする蓄電デバイス用電解液、



18. 8～13のいずれかに記載の蓄電デバイス用電解質塩の少なくとも1種と、非水系有機溶媒とを含んでなることを特徴とする蓄電デバイス用電解液、

19. 前記非水系有機溶媒がエチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートを主成分として含む混合溶媒であることを特徴とする17または18に記載の蓄電デバイス用電解液、

20. 前記非水系有機溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートから選ばれる1種または2種以上の混合溶媒であることを特徴とする17または18に記載の蓄電デバイス用電解液、

21. 一对の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、前記電解液として15～20のいずれかに記載の蓄電デバイス用電解液を用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ、

22. 前記分極性電極が樹脂から得られた炭素質材料を主成分として含むことを特徴とする21に記載の電気二重層キャパシタ、

23. 前記樹脂がフェノール樹脂またはポリカルボジイミド樹脂であることを特徴とする22に記載の電気二重層キャパシタ、

24. 前記炭素質材料がフェノール樹脂またはポリカルボジイミド樹脂を炭化後、賦活処理をしてなるものであることを特徴とする22に記載の電気二重層キャパシタ、

25. 15または16に記載の蓄電デバイス用電解液と、常温で固体のイオン導電性塩とからなることを特徴とする蓄電デバイス用電解液、

26. 前記イオン導電性塩がリチウム塩であることを特徴とする25に記載の蓄電デバイス用電解液、

27. さらに非水系有機溶媒を含むことを特徴とする25または26に記載の蓄電デバイス用電解液、

28. 正極および負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、電解液とを含む二次電池において、前記電解液として25～27のいずれかの蓄電デバイス用電解液を用いることを特徴とする二次電池、

29. 一对の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、前記電解液として25～27のいずれかに記載の蓄電デバイス用電解液を用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ、

30. 正極および負極と、これら正負極に介在させたセパレータと、電解液とを含む蓄電デバイスにおいて、前記正極が活性炭であり、かつ、前記負極がリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料であるとともに、前記電解液が25～27のいずれかに記載の蓄電デバイス用電解液であることを特徴とする蓄電デバイスを提供する。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、化合物(3)のNMRスペクトルを示すチャートである。

第2図は、化合物(4)のNMRスペクトルを示すチャートである。

第3図は、化合物(5)のNMRスペクトルを示すチャートである。

第4図は、化合物(6)のNMRスペクトルを示すチャートである。

第5図は、化合物(8)のNMRスペクトルを示すチャートである。

第6図は、化合物(9)のNMRスペクトルを示すチャートである。

第7図は、化合物(10)のNMRスペクトルを示すチャートである。

第8図は、化合物(11)のNMRスペクトルを示すチャートである。

第9図は、実施例8および比較例3で得られた電気二重層キャパシタの初期充放電における放電容量の推移(室温)を示すグラフである。

第10図は、実施例8および比較例3で得られた電気二重層キャパシタの放電性能の温度依存性を示すグラフである。第11図は、実施例8および比較例3で得られた電気二重層キャパシタの初期充電後の電

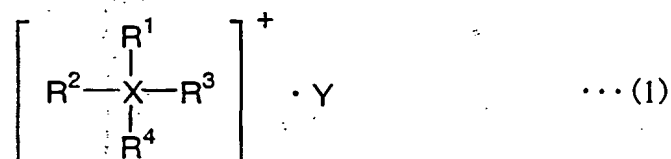
圧経時変化（室温）を示すグラフであるである。第12図は、実施例9で得られた二次電池の充放電特性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について更に詳しく説明する。

[蓄電デバイス用電解質塩]

本発明に係る蓄電デバイス用電解質塩は、下記一般式(1)で示される4級塩からなるものである。



[式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基（ $R'$ はメチル基またはエチル基を示し、 $n$ は1～4の整数である。）を示し、これら $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 $X$ は窒素原子またはリン原子を示し、 $Y$ は一価のアニオンを示す。]

本発明における蓄電デバイスとは、化学的、物理的または物理化学的に電気を蓄える装置、素子等をいい、例えば、電気二重層キャパシタ、二次電池、コンデンサ等の充放電可能なデバイスが挙げられる。

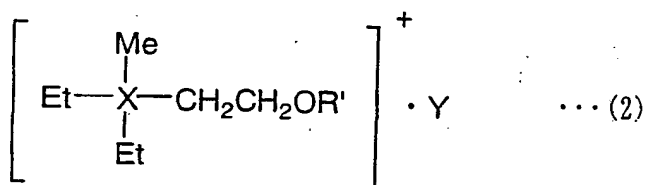
上記炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2-プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。 $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基としては、メトキシまたはエトキシメチル基、メトキシまたはエトキシエチル基、メトキシまたはエトキシプロピル基、メトキシまたはエトキシブチル基等が挙げられる。

また、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ のいずれか2個の基が環を形成している化合物としては、 $X$ に窒素原子を採用した場合には、アジリジ

ン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環等を有する4級アンモニウム塩、一方、Xにリン原子を採用した場合には、ペンタメチレンホスフィン（ホスホリナン）環等を有する4級ホスホニウム塩等が挙げられる。

5 特に、置換基として、上記R'がメチル基であり、nが2のメトキシメチル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩が好適である。

また、置換基として、メチル基、2つのエチル基、およびアルコキシエチル基を有する下記一般式(2)で示される4級塩も好適に用いることができる。

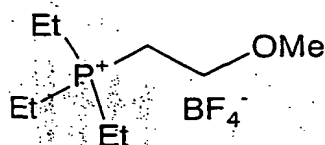
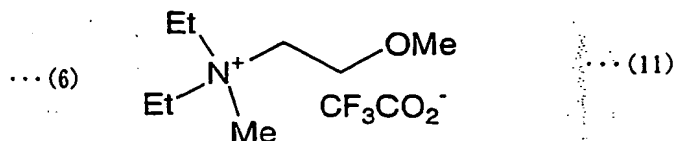
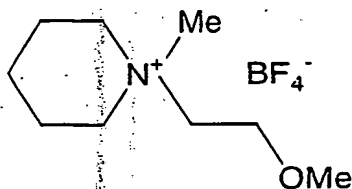
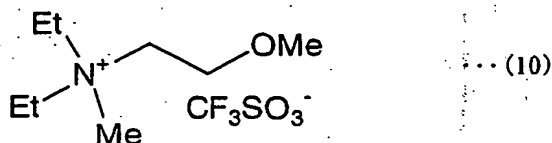
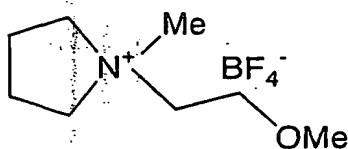
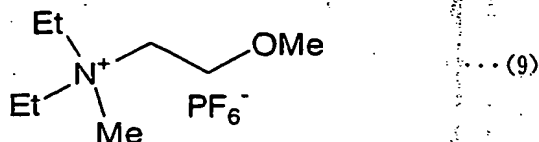
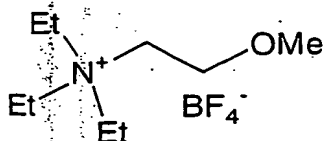
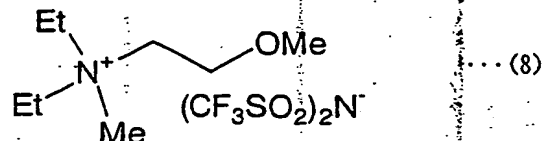
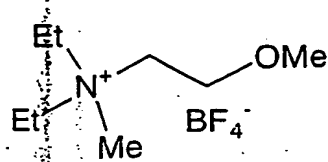


[式中、R'はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。]

上記一般式(1)，(2)における一価のアニオンYとしては、特に限定されるものではなく、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>、NbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>等のアニオンを用いることができるが、非水系有機溶媒中での解離度、安定性および移動度等を考慮すると、特に、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、またはCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>であることが好適である。

本発明において、上記一般式(1)，(2)で示される4級塩のうち、好適に用いられる4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩の具体例としては、以下の化合物(3)～(11)が挙げられ(Meはメチル基、Etはエチル基を示す)、特に、低温特性等に優れた蓄電デバイスを得ることを考慮すると、下記式(3)または(8)で示

される 4 級アンモニウム塩を用いることがより好ましい。



上記 4 級アンモニウム塩の一般的な合成法は、次の通りである。まず、3 級アミン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、必要に応じて加熱を行うことで 4 級アンモニウムハライド塩とする。なお、アルコキシエチルハライド、アルコキシメチルハライド等の反応性の低い化合物を用いる場合、オートクレーブ等を用いて加圧下で反応させることが好適である。

上述のようにして得られた 4 級アンモニウムハライド塩を、水等の水性媒体中に溶解し、ホウフッ化水素酸や、テトラフルオロリン酸等の、必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させてアニオン交換反応を行い、本発明の 4 級アンモニウム塩を得ることができる。

具体例として、4 級アンモニウムテトラフルオロボレーートの合成法を挙げると、4 級アンモニウムハライドを水に溶解させ、酸化銀を加えて塩交換を行い、4 級アンモニウム水酸化物塩とした後、ホウフッ

化水素酸と反応させて目的物を得ることができる。この方法は、4級アンモニウム水酸化物塩生成の際に、塩交換により生じるハロゲン化銀の除去が容易に行えるため、純度の高い4級アンモニウムテトラフルオロボレートを合成するのに有効である。

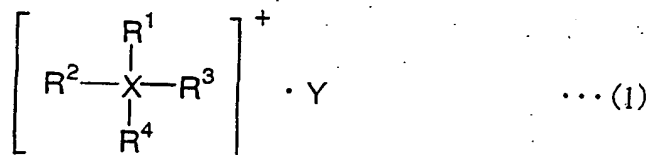
また、4級ホスホニウム塩は、4級アンモニウム塩と同様、3級ホスフィン類と、アルキルハライドまたはジアルキル硫酸等とを混合し、必要に応じて加熱を行うことで、一般的に合成することができる。

また、陰イオンを種々に変化させた4級ホスホニウム塩を製造する場合には、4級アンモニウム塩同様、4級ホスホニウムハライド（塩化物、臭化物、ヨウ化物）を、水性媒体中に溶解し、必要とするアニオン種を発生させる試薬と反応させて、アニオン交換反応を行えばよい。

なお、上記電解質塩を非水系有機溶媒に溶解させた電解液を低温下においた場合に、当該電解質塩の析出が生じにくいことを考慮すると、電解質塩の融点は25℃以下であることが好ましく、15℃以下であることがより好ましい。融点が25℃より高い電解質塩の場合、低温下において溶媒中で析出し、その結果、電解液のイオン電導率が低下し、取り出せる電気量が低下する可能性が高くなる。この場合、融点は低いほどよく、その下限値は特に限定されない。

#### [イオン性液体]

本発明に係るイオン性液体は、下記一般式(1)で示され、融点が50℃以下、好ましくは25℃以下であることを特徴とする。



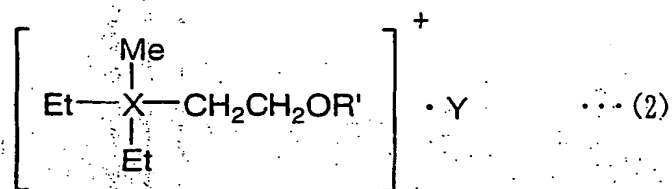
〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基（ $R'$ はメチル基またはエチル基を示し、 $n$ は1～4の整数である。）を示し、これら $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ のいずれか2個の

基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。]

ここで、炭素数1～5のアルキル基、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ のいずれか2個の基が環を形成している化合物については、上記電解質塩で説明したのと同様である。

このイオン性液体の場合にも、置換基として、上記 $R'$ がメチル基であり、nが2のメトキシメチル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩が好適である。

また、置換基として、メチル基、2つのエチル基、およびアルコキシエチル基を有する下記一般式(2)で示される4級塩も好適に用いることができる。



[式中、 $R'$ はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。]

上記一般式(1)、(2)で示されるイオン性液体における一価のアニオンYについては、上記電解質塩で説明したのと同様である。

具体的なイオン性液体としては、上記式(3)～(11)で示されるものが挙げられるが、特に式(3)または式(8)で示されるものが、取り扱いやすく、しかも低温特性に優れた蓄電デバイスを得ることができて好適である。

なお、イオン性液体の製造法については、上記電解質塩で述べた通りである。

本発明のイオン性液体は、①蒸気圧が全くないか、極めて小さい、②不燃または難燃である、③イオン導電性を有する、④水よりも分解

電圧が高い、⑤水よりも液体温度領域が広い、⑥大気中で取り扱いが可能、⑦従来知られている有機系イオン性液体より広い電位窓を有する、といった種々の利点を有している。特に、イオン性液体を蓄電デバイスに用いる場合、電位窓が狭いと、充放電に伴い、電解質や電解液が酸化分解されたり、還元分解される虞がある。イミダゾリウム系のイオン性液体は、電位窓が狭いため、リチウムイオン二次電池系では使用できないが、本発明のイオン性液体は、上述のように電位窓が広いためリチウムイオン二次電池にも使用することができる。

したがって、室温以下の温度で使用可能な新しい電解質として、金属や合金の電析、めっき用電解浴、各種の電池やキャパシター等のエネルギー貯蔵用の電気化学デバイス用電解質として好適に用いることができる。

また、有機合成で広く用いられるベンゼン、塩化メチレン、エーテル等の反応溶媒は、そのほとんどが発ガン性を有する揮発性物質であるが、本発明のイオン性液体は、揮発性が極めて小さく、繰り返し利用可能な有機合成用反応溶媒としても好適に用いることができ、これにより環境負荷の低減を目的とした新しい合成プロセスを開拓するグリーンケミストリーの分野にも貢献し得るものである。

#### [蓄電デバイス用電解液]

本発明に係る蓄電デバイス用電解液は、①上記イオン性液体または低融点の蓄電デバイス用電解質塩を単独で用いた電解液（すなわち、非水系有機溶媒を使用しない電解液）、②①の電解液にイオン導電性塩を添加した電解液（この場合も非水系有機溶媒を使用しない電解液）、③②の電解液にさらに非水系有機溶媒を加えた電解液、④上記イオン性液体または蓄電デバイス用電解質の少なくとも1種と、非水系有機溶媒とを含む電解液、のいずれかの形態で用いるものである。

ここで、非水系有機溶媒としては、上記イオン性液体または電解質塩を溶解することができ、二次電池、電気二重層キャパシタ等の蓄電デバイスの作動電圧範囲で安定なものであれば、特に限定はないが、



誘電率が大きく、電気化学的安定範囲が広いものであるとともに、使用温度範囲が広く安全性に優れているものが好ましい。

具体的には、ジブチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-エトキシメトキシエタン、メチルジグリム、メチルトリグリム、メチルテトラグリム、エチルグリム、エチルジグリム、ブチルジグリム、グリコールエーテル類（エチルセルソルブ、エチルカルピトール、ブチルセルソルブ、ブチルカルピトール等）などの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサン等の環式エーテル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、3-エチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン等のブチロラクトン類、電気化学素子に一般に使用される溶剤であるアミド溶剤（N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン等）、カーボネート溶剤（ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スチレンカーボネート等）、イミダゾリジノン溶剤（1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）などが挙げられ、これらの溶媒の中から1種を単独でまたは2種以上を混合して用いることもできる。

特に、エチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートを主成分として含む混合溶媒、またはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートから選ばれる1種または2種以上の混合溶媒を用いることが好ましい。

上記電解液において、蓄電デバイス用電解液として用いる場合、先の①に示した場合は、当然にイオン性液体100%となる。一方、②, ③, ④の場合は、溶媒中のイオン性液体、電解質塩の濃度は、特に限定はないが、0.1~5.0 mol/L、好ましくは1.0~4.0

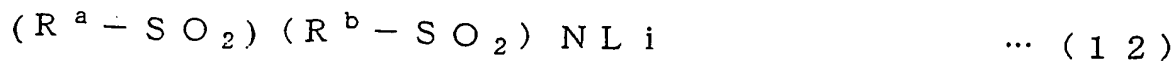
mol/Lである。これらの濃度が0.1 mol/L未満であると、内部抵抗が増大することにより損失が増大する虞があり、一方、5.0 mol/Lを超えると、溶解度が低く、かつ、融点の比較的高い電解質塩の場合、低温時に析出して安定性の低下を招く等の不具合が生じる虞がある。

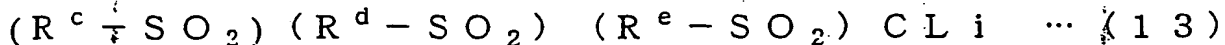
ただし、本発明の蓄電デバイス用電解質塩は、通常用いられる電解質塩よりも非水系有機溶媒に対する溶解性に優れ、しかも、融点が25℃以下のものが多いため、電解質塩濃度を通常よりも濃くして使用しても低温時において電解質塩の析出が生じにくい。

また、上述したように電解液にさらに、イオン導電性塩を添加することもできる。

この場合、イオン導電性塩としては、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ等の蓄電デバイスに使用できるものであれば特に限定はなく、例えば、アルカリ金属塩、第4級アンモニウム塩等を用いることができる。

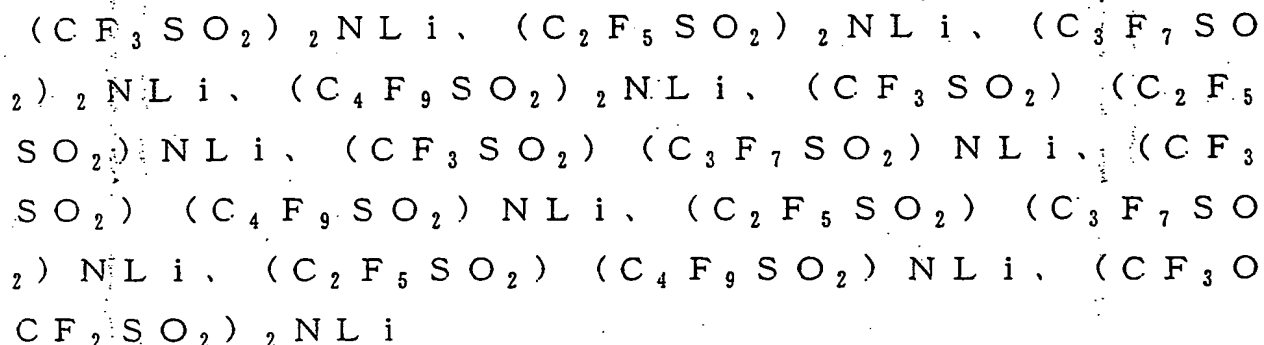
アルカリ金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩が好ましい。具体的には、①4フッ化硼酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、下記一般式(12)で示されるスルホニルイミドのリチウム塩、下記一般式(13)で示されるスルホニルメチドのリチウム塩、酢酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウム、安息香酸リチウム、p-トルエンスルホン酸リチウム、硝酸リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、4フェニル硼酸リチウム等のリチウム塩、②過塩素酸ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、4フッ化硼酸ナトリウム、6フッ化リン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、臭化ナトリウム等のナトリウム塩、③ヨウ化カリウム、4フッ化硼酸カリウム、6フッ化リン酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム等のカリウム塩が挙げられる。



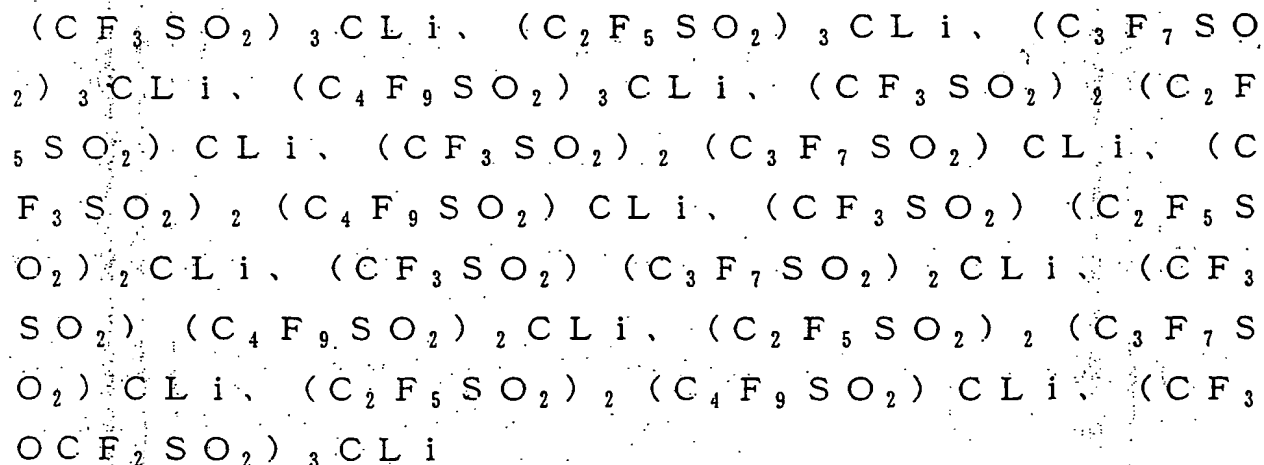


〔式(9)、(10)中、 $R^a \sim R^e$ は、それぞれエーテル基を1個または2個含有してもよい炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示す。〕

上記一般式(12)で示されるスルホニルイミドのリチウム塩としては、具体的には、下記式で表されるものなどが挙げられる。



上記一般式(13)で示されるスルホニルメチドのリチウム塩としては、具体的には、下記式で表されるものなどが挙げられる。



これらの中でも、4フッ化硼酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、上記一般式(12)、および上記一般式(13)で示されるスルホニルメチドのリチウム塩が特に高いイオン伝導度を示し、かつ、熱安定性にも優れたイオン導電性塩であるため好ましい。なお、これらのイオン導電性塩は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

また、電気二重層キャパシタに用いられる第4級アンモニウム塩と

しては、例えば、テトラメチルアンモニウム／6フッ化リン酸塩、テトラエチルアンモニウム／6フッ化リン酸塩、テトラプロピルアンモニウム／6フッ化リン酸塩、メチルトリエチルアンモニウム／6フッ化リン酸塩、テトラエチルアンモニウム／4フッ化硼酸塩、テトラエチルアンモニウム／過塩素酸塩等、もしくは鎖状アミジン類、環状アミジン類（イミダゾール類、イミダゾリン類、ピリミジン類、1,5-ジアザピシクロ[4,3,0]ノネン-5（DBN）、1,8-ジアザピシクロ[5,4,0]ウンデセン-7（DBU）等）、ピロール類、ピラゾール類、オキサゾール類、チアゾール類、オキサジアゾール類、チアジアゾール類、トリアゾール類、ピリジン類、ピラジン類およびトリアジン類、ピロリジン類、モルフォリン類、ピペリジン類、ピペラジン類等の4級塩などが挙げられる。

なお、電解液中のイオン導電性塩の濃度は、通常0.05～3mol/L、好ましくは0.1～2mol/Lである。イオン導電性塩の濃度が低すぎると十分なイオン導電性を得ることができない場合がある。一方、高すぎると電解液に完全に溶解できない場合がある。

#### [電気二重層キャパシタ]

本発明に係る電気二重層キャパシタは、一對の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、前記電解液として上記蓄電デバイス用電解液を用いるものである。

ここで、上記分極性電極としては、炭素質材料とバインダーポリマーとを含んでなる分極性電極組成物を集電体上に塗布してなるものを用いることができる。

上記炭素質材料としては、特に限定されるものではなく、植物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、もしくはこれらを熱分解した石炭、または石油系ピッチ、タールピッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポ

リアミド樹脂、ポリカルボジイミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤ等を原料とし、これらを炭化したもの、これらをさらに賦活化して製造した活性炭等が挙げられる。

これらの中でも、原料のバラツキや原料中の不純物による性能の低下を防止することを考慮すると、樹脂から得られた炭素質材料を主成分として含むものが好ましく、特に、フェノール樹脂またはポリカルボジイミド樹脂を炭化後、賦活処理して得られた炭素質材料を用いることが好適である。

上記フェノール樹脂としては、特に限定はなく、公知の種々のフェノール樹脂を用いることができ、例えば、レゾール樹脂、ノボラック樹脂、その他の特殊フェノール樹脂等を用いることができる。

一方、ポリカルボジイミド樹脂としては、特に限定はなく、公知の種々の方法で製造したポリカルボジイミド樹脂を用いることができる（米国特許第2,941,966号明細書、特公昭47-33297号公報、J. Org. Chem. 20, 2063-2075 (1963)等参照）、例えば、有機ジイソシアネートの脱二酸化炭素を伴う縮合反応により製造したポリカルボジイミド樹脂を用いることができる。

なお、上記賦活処理の方法としては特に限定はなく、薬品賦活、水蒸気賦活法等の種々の方法を用いることができるが、KOHを用いた薬品賦活で得られる活性炭は、水蒸気賦活品と比べて容量が大きい傾向にあることから好ましい。

また、炭素質材料の形状としては、破碎、造粒、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明に使用することができる。

さらに、上記炭素質材料には導電材を添加することもできる。導電材としては、炭素質材料に導電性を付与できるものであれば特に制限されず、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、

酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。

ここで、導電材の平均粒径は、特に限定されるものではないが、10 nm ~ 10 μm、好ましくは10 ~ 100 nm、より好ましくは20 ~ 40 nmであり、特に、炭素質材料の平均粒径の1/5000 ~ 1/2、特に1/1000 ~ 1/10であることが好ましい。

また、その添加量も、特に限定されるものではないが、静電容量および導電性付与効果等を考慮すると、炭素質材料100重量部に対して0.1 ~ 20重量部、好ましくは0.5 ~ 10重量部である。

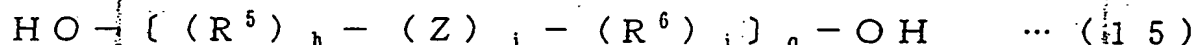
次に、上記バインダーポリマーとしては、当該用途に使用できるポリマーであれば特に限定はないが、例えば、(I) 不飽和ポリウレタン化合物、(II) 相互侵入網目構造または半相互侵入網目構造を有する高分子材料、(III) 下記一般式(14)で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂、(IV) フッ素系高分子材料などを用いることが好ましい。上記バインダーポリマーのうち(I) ~ (III)の高分子材料を用いると高い接着性を有するため、電極の物理強度を向上させることができる。また、(IV)のフッ素系高分子材料は、熱的、電氣的安定性に優れたものである。



(式中、rは3 ~ 5、sは5以上の整数を示す。)

具体的には、上記(I)の不飽和ポリウレタン化合物としては、(A) 分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基とヒドロキシル基とを有する不飽和アルコールと、(B) 下記一般式(15)で示されるポリオール化合物と、(C) ポリイソシアネート化合物と、

必要に応じて (D) 鎖延長剤とを反応させてなるものが好ましい。



〔式中、 $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  は同一または異種のアミノ基、ニトロ基、カルボニル基またはエーテル基を含有していてもよい炭素数 1 ~ 10 の二価炭化水素基を示し、 $\text{Z}$  は  $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCCO}-$ 、 $-\text{NR}^7\text{CO}-$  ( $\text{R}^7$  は水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を示す)、 $-$   $\text{O}-$  またはアリーレン基を示し、 $h$ 、 $i$ 、 $j$  は 0 または 1 ~ 10 の整数、 $q$  は 1 以上の整数を示す。〕

(A) 成分の不飽和アルコールとしては、分子中に少なくとも 1 個の (メタ) アクリロイル基とヒドロキシル基とを有するものであれば特に限定されず、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、トリエチレングリコールモノアクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート等が挙げられる。

(B) 成分のポリオール化合物としては、ポリエチレングリコール等のポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオール等を用いることができるが、特に、上記一般式 (15) で示されるものが好ましい。

上記式 (15) 中、 $\text{R}^5$  および  $\text{R}^6$  は、同一もしくは異種のアミノ基、ニトロ基、カルボニル基、またはエーテル基を含有していてもよい炭素数 1 ~ 10、好ましくは 1 ~ 6 の二価炭化水素基、特にアルキレン基を示し、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基等が挙げられる。

また、上記  $q$  は 1 以上、好ましくは 5 以上、より好ましくは 10 ~ 200 の数を示す。

なお、(B) 成分のポリオール化合物の数平均分子量は、好ましく

は 4 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0、より好ましくは 1, 0 0 0 ~ 5, 0 0 0 の範囲である。

(C) 成分のポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、  
5 p-フェレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、  
4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリ  
10 レンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジイソシアネート類等が挙げられる。

上記不飽和ポリウレタン化合物には、上記 (A) ~ (C) 成分以外にも、(D) 鎖延長剤を配合することが好ましい。このような鎖延長剤としては、熱可塑性ポリウレタン樹脂の合成に一般的に用いられて  
15 いるものを採用することができる。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール類；1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール等の脂肪族ジオール；1, 4-ビス ( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ) ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、キシリレングリコール等の芳香族ジオールまたは脂環式ジオール；ヒ  
20 ラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、ピペラジン等のジアミン；アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド等のアミノアルコール等が挙げられ、これらの 1 種を単独でまたは 2 種以上を組合わせて用いることができる。

なお、上記 (B) 成分のポリオール化合物と (C) 成分のポリイソ  
25 シアネート化合物とを予め反応させて得られるウレタンプレポリマーを用いてもよい。

上記各成分の使用量は、(A) 成分 1 0 0 重量部に対して (B) 成分を 1 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 重量部、好ましくは 1, 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 重量部、(C) 成分を 8 0 ~ 5, 0 0 0 重量部、好ましくは 3 0



0 ~ 2, 000重量部、さらに必要に応じて(D)成分を5 ~ 1, 000重量部、好ましくは10 ~ 500重量部添加することが望ましい。

得られる不飽和ポリウレタン化合物の数平均分子量は、好ましくは1,000 ~ 50,000、より好ましくは3,000 ~ 30,000の範囲である。数平均分子量が小さすぎると、硬化ゲルの架橋点間分子量が小さくなるため、バインダーポリマーとしての可撓性が低くなりすぎる場合がある。一方、大きすぎると、硬化前の電極組成物の粘度が大きくなるため、均一な塗膜厚の電極作成が困難になる場合がある。

上記(I I)の相互侵入網目構造または半相互侵入網目構造を有する高分子材料としては、互いに相互侵入網目構造または半相互侵入網目構造を形成することが可能な2種以上の化合物(ポリマー、反応性モノマー等)を用いることができる。

このような2種以上の化合物としては、(イ)(a)ヒドロキシアルキル多糖類誘導体と(d)架橋可能な官能基を有する化合物とを組み合わせた高分子マトリックス、(ロ)(b)ポリビニルアルコール誘導体と(d)架橋可能な官能基を有する化合物とを組み合わせた高分子マトリックス、または(ハ)(c)ポリグリシドール誘導体と(d)架橋可能な官能基を有する化合物とを組み合わせた高分子マトリックスなどが挙げられる。

この場合、(d)成分の架橋可能な官能基を有する化合物の一部または全部として上記(I)の不飽和ポリウレタン化合物を用いることが物理強度向上などの点から好ましい。

(a)成分のヒドロキシアルキル多糖類誘導体としては、①セルロース、デンプン、プルランなどの天然に産出される多糖類にエチレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシエチル多糖類、②上記多糖類にプロピレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシプロピル多糖類、③上記多糖類にグリシドールまたは3-クロロ-1,2-プロパンジオールを反応させることによって得ら

れるジヒドロキシプロピル多糖類等が挙げられ、これらヒドロキシアルキル多糖類の水酸基の一部または全てがエステル結合もしくはエーテル結合を介した置換基で封鎖されたものである。

5    なお、上記ヒドロキシアルキル多糖類は、モル置換度が2～30、好ましくは2～20のものである。モル置換度が2より小さい場合、電解質塩類を溶解する能力が低すぎて使用に適さない。

10    ヒドロキシアルキル多糖類の水酸基の一部または全てがエステル結合もしくはエーテル結合を介した置換基で封鎖されたものとしては、分子鎖末端OH基の10%以上がハロゲン原子、非置換または置換一価炭化水素基、 $R^8CO-$ 基（ $R^8$ は非置換または置換一価炭化水素基）、 $R^8_3Si-$ 基（ $R^8$ は上記と同じ）、アミノ基、アルキルアミノ基、 $H(OR^9)_m-$ 基（ $R^9$ は炭素数2～5のアルキレン基、 $m$ は1～100の整数）、およびリン原子を含む基から選ばれる1種または2種以上の一価の基によって封鎖されたヒドロキシアルキル多糖類誘導体を用いることができる。

15    上記非置換または置換の一価炭化水素基としては、同一または異種の炭素数1～10、好ましくは1～8の非置換または置換の一価炭化水素基を示し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $t$ -ブチル基、ペンチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、ビニル基等のアルケニル基、これらの基の水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基、水酸基、アミノ基等で置換したもの等が挙げられ、これらの1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

25    (b) 成分のポリビニルアルコール誘導体は、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の水酸基（ポリビニルアルコール単位由来の残存水酸基、および導入されたオキシアルキレン含有基由来の水酸基の合計）の一部または全部が置換されたものである。

ここで、ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、分子中にポリビニルアルコール単位を有する数平均重合度20以上、好ましくは30以上、さらに好ましくは50以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部がオキシアルキレン含有基によって置換されたものである。この場合、数平均重合度の上限は、取り扱い性等を考慮すると、2,000以下、より好ましくは500以下、特に200以下であることが好ましい。

上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、分子中のポリビニルアルコール単位の分率が98モル%以上のホモポリマーが最適であるが、これに限定されるものではなく、上記数平均重合度範囲を満たし、かつ、ポリビニルアルコール分率が好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上のポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物、例えば、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がホルマール化されたポリビニルホルマール、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がアルキル化された変性ポリビニルアルコール、ポリ(エチレンビニルアルコール)、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、その他の変性ポリビニルアルコール等を用いることができる。

この高分子化合物は、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部または全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基(なお、このオキシアルキレン基は、その水素原子の一部が水酸基によって置換されていてもよい)で置換されているものであり、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上置換されているものである。ここで、平均のモル置換度(MS)は、仕込み質量と反応生成物の質量を正確に測定することで算出できる。

(c) 成分のポリグリシドール誘導体は、下記式(16)で示される単位(以下、A単位という)と、下記式(17)で示される単位(以下、B単位という)とを有し、分子鎖の各末端が分子鎖の末端が所定の置換基により封鎖されたものである。



ここで、上記ポリグリシドールは、グリシドールまたは 3-クロロ-1, 2-プロパンジオールを重合させることにより得ることができるが、一般的には、グリシドールを原料とし、塩基性触媒またはルイス酸触媒を用いて重合を行うことが好ましい。

上記ポリグリシドールは、分子中に A, B 二つの単位を両者合わせて 2 個以上、好ましくは 6 個以上、より好ましくは 10 個以上有するものである。この場合、上限は特に制限されないが、通常 10, 000 個以下程度である。これら各単位の合計数は、必要とするポリグリシドールの流動性および粘性等を考慮して適宜設定すればよい。また、分子中の A 単位と B 単位の比率は、モル比で  $A : B = 1 / 9 \sim 9 / 1$ 、好ましくは  $3 / 7 \sim 7 / 3$  である。なお、A, B 単位の出現には規則性はなく、任意の組み合わせが可能である。

さらに、上記ポリグリシドールにおけるゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) を用いたポリエチレングリコール換算の重量平均分子量 (Mw) が好ましくは 200 ~ 730, 000、より好ましくは 200 ~ 100, 000、さらに好ましくは 600 ~ 20, 000 のものである。また、平均分子量比 (Mw / Mn) が 1.1 ~ 2.0、より好ましくは 1.1 ~ 1.0 である。

分子鎖の末端が置換基で封鎖されたポリグリシドールとしては、分子鎖末端の OH 基の 10 % 以上がハロゲン原子、非置換または置換一価炭化水素基、 $R^{10}CO-$  基 ( $R^{10}$  は炭素数 1 ~ 10 の非置換または置換一価炭化水素基)、 $R^{10}_3Si-$  基 ( $R^{10}$  は上記と同じ)、アミノ基、アルキルアミノ基、 $H(OR^{11})_u-$  基 ( $R^{11}$  は炭素数

2～5のアルキレン基、 $u$ は1～100の整数)、およびリン原子を含む基から選ばれる1種または2種以上の一価の基によって封鎖されたポリグリシドール誘導体を用いる。

上記炭素数1～10の非置換または置換の一価炭化水素基としては、上記 $R^8$ および $R^9$ と同じものを用いることができ、特に炭素数1～8のものが好ましい。なお、置換基は末端OH基に各種基を導入する公知の手法を用いて導入することができる。

(d) 成分の架橋可能な官能基を有する化合物としては、①分子中にエポキシ基を有する化合物と、このエポキシ基と反応可能な2つ以上の活性水素基とを有する化合物、②分子中にイソシアネート基を有する化合物と、このイソシアネート基と反応可能な2つ以上の活性水素基とを有する化合物、③分子中に反応性二重結合を2つ以上有する化合物を用いることができる。

①分子中にエポキシ基を有する化合物としては、分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が好ましく、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルピタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジル・トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等を用いることができる。

上記エポキシ基を有する化合物に、2つ以上の活性水素基を有する化合物、例えば、アミン化合物、アルコール化合物、カルボン酸化合物、フェノール化合物を反応させて、三次元網目構造を形成することができる。具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体等の高分子ポリオール、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレン

グリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-ビス  
( $\beta$ ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェ  
ニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ポリエチレン  
イミン、その他の多官能アミン、多官能カルボン酸等が挙げられる。

5 ②分子中にイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、ト  
リレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン  
ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ビフェニレ  
ンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、トリジ  
ンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロン  
10 ジイソシアネート等の分子中に2個以上のイソシアネート基を有する  
化合物を用いることができる。

なお、上記イソシアネート化合物と多価ポリオール化合物とを反応  
させたイソシアネート末端のポリオール化合物も使用できる。

この場合、イソシアネート化合物の〔NCO〕と、ポリオール化合  
15 物の〔OH〕との化学量論比は〔NCO〕>〔OH〕であり、具体的  
には〔NCO〕:〔OH〕=1.03/1~10/1の範囲、好まし  
くは1.10/1~5/1の範囲である。

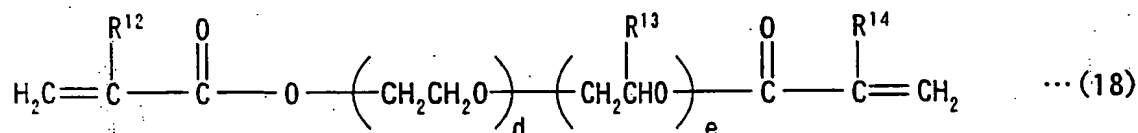
また、ポリオール化合物の代わりに、2つ以上の活性水素基を有す  
るアミン化合物をイソシアネート化合物と反応させてもよい。アミン  
20 化合物としては、1級、2級のアミノ基を有するものを使用すること  
ができるが、1級アミノ基を有する化合物がより好ましい。例えば、  
エチレンジアミン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 4-ジアミノブ  
タン、ピペラジン等のジアミン類、ポリエチレンアミン等のポリアミ  
ン類、N-メチルジエタノールアミン、アミノエタノール等のアミノ  
25 アルコールなどが挙げられ、これらの中でもより好ましいものは官能  
基の反応性が等しいジアミン類である。この場合もイソシアネート化  
合物の〔NCO〕と、アミン化合物の〔NH<sub>2</sub>〕または〔NH〕と、  
の化学量論比は〔NCO〕>〔NH<sub>2</sub>〕+〔NH〕である。

これらイソシアネート基を有する化合物のみでは、三次元網目構造

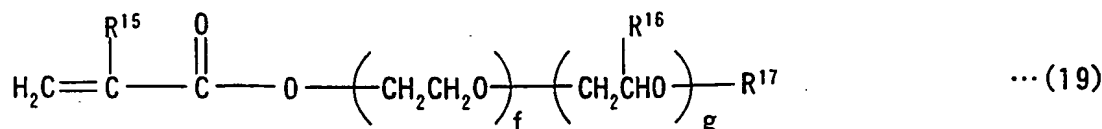
を形成することができないため、これらの化合物に2つ以上の活性水素基を有する化合物、例えば、アミン化合物、アルコール化合物、カルボン酸化合物、フェノール化合物を反応させる必要があり、これにより、三次元網目構造を形成することができる。

5      なお、2つ以上の活性水素基を有する化合物としては、上述と同様のものを用いることができる。

上記③反応性二重結合を有する化合物としては、特に限定されるものではないが、上記(I)の不飽和ポリウレタン化合物、または下記一般式(18)で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物等を用いることが好ましく、これらと下記一般式(19)で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物、およびトリエステル化合物とを組み合わせる用いることが推奨される。



15      ただし、式中、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ は水素原子、またはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~6、特に1~4のアルキル基を示し、 $d \geq 1$ かつ $e \geq 0$ の条件を満足するものか、または $d \geq 0$ かつ $e \geq 1$ の条件を満足するものであり、 $e + d$ は100  
20      以下、特に1~30であることが好ましい。特に $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基が好ましい。



(ただし、式中、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$  は水素原子、またはメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基等の炭素数 1~6、特に 1~4 のアルキル基を示し、 $f \geq 1$  かつ  $g \geq 0$  の条件を満足するものか、または  $f \geq 0$  かつ  $g \geq 1$  の条件を満足するものであり、 $f + g$  は 100 以下、特に 1~30 であることが好ましい。特に  $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$  はメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基が好ましい。)

なお、必要に応じて、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル等のアクリル酸またはメタクリル酸エステル、メタクリロイルイソシアネート、2-ヒドロキシメチルメタクリル酸、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノエチルメタクリル酸等の分子中にアクリル酸基またはメタクリル酸基を 1 つ有する化合物を添加することができる。さらに、 $N$ -メチロールアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド化合物、ビニルオキサゾリン類、炭酸ビニレン等のビニル化合物等、またはその他の反応性の二重結合を有する化合物を添加することもできる。

この場合にも、三次元網目構造を形成するためには、上述のような分子中に反応性二重結合を 2 つ以上有する化合物を添加する必要がある。

上記 (I) の不飽和ポリウレタン化合物、またはポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物とを、電極組成物中で加熱または電子線、マイクロ波、高周波などを照射することによって、または混合物を加熱することにより三次元網目構造を形成することができる。

この場合、不飽和ポリウレタン化合物またはポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物に、さらに一官能性モノマーであるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物を添加する



ことが好ましい。このようなモノエステル化合物を添加することで、三次元網目上にポリオキシアルキレン分岐鎖を導入することができる。

なお、不飽和ポリウレタン化合物またはポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物と、ポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物との組成比は、特に限定されるものではない。

これら (a) ~ (c)、(d) 成分を含むバインダーポリマーを、加熱する、または電子線、マイクロ波、高周波等を照射することによって、(d) 成分の架橋可能な官能基を有する化合物を反応 (重合) させて得られるポリマーの三次元網目構造に、上記 (a) ~ (c) 成分のポリマーの分子鎖が相互に絡みついた半相互侵入高分子網目構造を形成するものである。

次に、上記 (I I I) のバインダーポリマーとしては、下記一般式 (14) で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。



(式中、r は 3 ~ 5、s は 5 以上の整数を示す。)

このような熱可塑性樹脂としては、(E) ポリオール化合物と、(F) ポリイソシアネート化合物と、(G) 鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることが好ましい。

なお、熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、ウレタン結合を有するポリウレタン樹脂以外にも、ウレタン結合とウレア結合とを有するポリウレタンウレア樹脂も含まれる。

(E) 成分のポリオール化合物としては、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、またはこれらの混合物を用いることが好ましい。

このような (E) 成分のポリオール化合物の数平均分子量は 1, 000 ~ 5, 000 であることが好ましく、より好ましくは 1, 500 ~ 3, 000 である。ポリオール化合物の数平均分子量が小さすぎると、得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂フィルム of 耐熱性、引張り伸び率などの物理特性が低下する場合がある。一方、大きすぎると、合成時の粘度が上昇し、得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂の製造安定性が低下する場合がある。なお、ここでいうポリオール化合物の数平均分子量は、いずれも J I S K 1 5 7 7 に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量を意味する。

10 (F) 成分のポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 15 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環式ジイソシアネート類等が挙げられる。

(G) 成分の鎖伸長剤としては、イソシアネート基および反応性の活性水素原子を分子中に 2 個有し、かつ分子量が 300 以下である低分子量化合物を用いることが好ましい。

25 このような低分子量化合物としては、公知の種々の化合物を使用でき、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール；1, 4-ビス ( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ) ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、ビス ( $\beta$ -ヒドロキシエチル) テレフタレート等の芳香族ジオールまたは脂環式ジオール；ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン等のジアミン；アジピン酸ヒドラジド等のアミノアルコール等が挙げられ、これらの 1 種を単独でまたは 2 種以上を組合わせて用いることができる。

なお、上記熱可塑性ポリウレタン系樹脂においては、(E)成分のポリオール化合物100重量部に対して(F)成分のポリイソシアネート化合物を5～200重量部、好ましくは20～100重量部添加し、(G)成分の鎖伸長剤を1～200重量部、好ましくは5～100重量部添加する。

また、上記熱可塑性樹脂は、下記式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは250～500重量%、さらに好ましくは250～400重量%である。

$$\text{膨潤率 (\%)} = \frac{\text{20℃で電解質溶液に24時間浸漬した後の膨潤熱可塑性樹脂の重量 (g)}}{\text{20℃で電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の重量 (g)}} \times 100$$

次に、上記(IV)のバインダーポリマーであるフッ素系高分子材料としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体〔P(VDF-HFP)〕、フッ化ビニリデンと塩化3フッ化エチレンとの共重合体〔P(VDF-CTFE)〕等が好ましく用いられる。これらの内でも、フッ化ビニリデンが50重量%以上、特に70重量%以上(上限値は97重量%程度である)であるものが好適である。

この場合、フッ素系ポリマーの重量平均分子量は、特に限定はないが、500,000～2,000,000が好ましく、より好ましくは500,000～1,500,000である。重量平均分子量が小さすぎると物理的強度が著しく低下する場合がある。

上記分極性電極組成物は、以上で説明した炭素質材料(必要に応じて導電材を含む)、およびバインダーポリマーを溶液状に調製したバインダー溶液と、必要に応じて溶媒とを混合容器に収容し、湿式混合して得ることができる。

なお、バインダーポリマーの添加量は、炭素質材料100重量部に対して、0.5～20重量部、特に、1～10重量部であることが好

ましい。

このようにして得られた分極性電極組成物を集電体上に塗布することにより、分極性電極が得られることとなる。集電体を構成する正・負極としては、通常電気二重層キャパシタに用いられるものを任意に  
5 選択して使用できるが、正極集電体としてアルミニウム箔または酸化アルミニウムを用いることが好ましく、一方、負極集電体として銅箔、ニッケル箔または表面が銅めっき膜もしくはニッケルめっき膜にて形成された金属箔を用いることが好ましい。

上記各集電体を構成する箔の形状としては、薄い箔状、平面に広が  
10 ったシート状、孔が形成されたスタンパブルシート状等を採用できる。また、箔の厚さとしては、通常、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度であるが、電極全体に占める炭素質材料の密度および電極の強度等を考慮すると、 $8 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $8 \sim 30 \mu\text{m}$ がより好ましい。

なお、分極性電極は、分極性電極組成物を熔融混練した後、押出し、  
15 フィルム成形することにより形成することもできる。

上記セパレータとしては、通常電気二重層キャパシタ用のセパレータとして用いられているものを使用することができる。例えば、①セパレータ基材に電解液を含浸させてなるもの、②分極性電極に用いた  
20 ポリマーバインダーをフィルム状に形成したもの、③上式から求めた膨潤率が $150 \sim 800$ 重量%の範囲である熱可塑性樹脂を成形した後、電解液に浸漬し、膨潤させて得られるゲル電解質膜からなるもの、等を用いることができる。この場合、電解液としては上記蓄電デバイス用電解液で述べた各種電解液を用いる。

上記①のセパレータ基材としては、通常電気二重層キャパシタ用の  
25 セパレータ基材として用いられているものを使用することができる。例えば、ポリオレフィン不織布、PTFE多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維の混抄紙、またはこれらを組み合わせて複数層

に構成したものなどを使用することができる。

また、セパレータとして、②分極性電極に用いたポリマーバインダーをフィルム状に形成したものを用いることもでき、③上述の式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲である熱可塑性樹脂を成形した後、電解液に浸漬し、膨潤させて得られるゲル電解質膜からなるものを用いることもできる。

これらのセパレータを用いた場合、電極用ポリマーバインダー（熱可塑性樹脂）と組成が共通し、電極－セパレータ間の界面を一体化制御できるので、さらに内部抵抗を下げることもできる。

本発明の電気二重層キャパシタは、上記のようにして得られる一对の分極性電極間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタ構造体を積層、折畳、または捲回させて、さらにコイン型に形成し、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容した後、電解液を充填し、電池缶であれば封缶することにより、一方、ラミネートパックであればヒートシールすることにより、組み立てることができる。

本発明の電気二重層キャパシタは、上記一般式（1）で示される4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩を電解質として用いているため、従来のものよりもイオン伝導度が高く、高い静電容量を有するとともに、低温特性に優れ、かつ、広い電位窓を有している。しかも、上述のような低インピーダンスの分極性電極を使用することにより、高いパワー密度とエネルギー密度を付与することもできる。

以上のような特性を有する本発明の電気二重層キャパシタは、携帯電話、ノート型パソコンや携帯用端末等のメモリーバックアップ電源用途、携帯電話、携帯用音響機器等の電源、パソコン等の瞬時停電対策用電源、太陽光発電、風力発電等と組み合わせることによるロードレベリング電源等の種々の小電流用の蓄電デバイスに好適に使用することができる。また、大電流で充放電可能な電気二重層キャパシタは、電気自動車、電動工具等の大電流を必要とする大電流蓄電デバイスと

して好適に使用することができる。

[二次電池]

本発明に係る二次電池は、正極および負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、電解液とを含む二次電池において、前記電解液として上述したイオン導電性塩を添加した蓄電デバイス用電解液（[蓄電デバイス用電解液]で説明した②、③の電解液）を用いるものである。

ここで、正極を構成する正極活物質としては、電極の用途、電池の種類等に応じて適宜選定されるが、例えば、リチウム二次電池やリチウムイオン二次電池の正極とする場合、リチウムイオンを吸着・離脱可能なカルコゲン化合物またはリチウムイオン含有カルコゲン化合物等を用いることができる。

このようなリチウムイオンを吸着離脱可能なカルコゲン化合物としては、例えば  $\text{FeS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_6$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{MnO}_2$  等が挙げられる。

上記リチウムイオン含有カルコゲン化合物としては、例えば  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、Mは、Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb、およびZnから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）などが挙げられる。

一方、上記負極を構成する負極活物質としては、電極の用途、電池の種類などに応じて適宜選定されるが、例えば、リチウム二次電池やリチウムイオン二次電池の負極とする場合、アルカリ金属、アルカリ合金、リチウムイオンを吸蔵・放出する周期表8、9、10、11、12、13、14、および15族の元素から選ばれる少なくとも1種の酸化物、硫化物、窒化物、またはリチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料を使用することができる。

この場合、アルカリ金属としては、Li、Na、K等が挙げられ、

アルカリ金属合金としては、例えば金属Li、Li-Al、Li-Mg、Li-Al-Ni、Na、Na-Hg、Na-Zn等が挙げられる。

また、リチウムイオンを吸蔵放出する周期表8～15族の元素から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物としては、例えば、スズケイ素酸化物( $\text{SnSiO}_3$ )、リチウム酸化ビスマス( $\text{Li}_3\text{BiO}_4$ )、リチウム酸化亜鉛( $\text{Li}_2\text{ZnO}_2$ )等が挙げられる。

同じく硫化物としては、リチウム硫化鉄( $\text{Li}_x\text{FeS}_2$  ( $0 \leq x \leq 3$ ))、リチウム硫化銅( $\text{Li}_x\text{CuS}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ))等が挙げられる。

同じく窒化物としては、リチウム含有遷移金属窒化物が挙げられ、具体的には、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, 0 \leq x \leq 3, 0 \leq y \leq 0.5$ )、リチウム鉄窒化物( $\text{Li}_3\text{FeN}_4$ )等が挙げられる。

さらに、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料としては、グラファイト、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、またはこれらの焼結体等が挙げられる。

なお、正負極を構成するバインダーポリマー、セパレータについては、電気二重層キャパシタで説明したのと同様である。また、イオン導電性塩については、蓄電デバイス用電解液で説明した導電性塩を用いることができる。

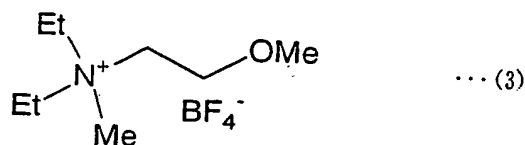
以上のような二次電池は、正極と負極との間にセパレータを介在させてなる電池構造体を、積層、折畳、または捲回させて、さらにコイン型に形成し、これを電池缶またはラミネートパック等の電池容器に収容し、上述した電解液を充填し、電池缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすることにより、得ることができる。

なお、電解液には、必要に応じて、(メタ)アクリレート、エポキシ基含有化合物、熱硬化性ウレタン等の反応硬化性物質を添加し、反応硬化させることもできる。

さらに、正負極どちらか一方の電極として電気二重層キャパシタに通常用いられる分極性電極を用い、対する他方の電極として、通常リチウムイオン二次電池で使用するような、リチウムイオンを挿入、脱離できる物質を活物質とする電極を使用したハイブリッド型の蓄電デバイスにも上記電解液で説明した②、③の電解液を使用することができる。

以下、合成例、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

[合成例 1] 化合物 (3) の合成



ジエチルアミン（関東化学（株）製）100 ml と 2-メトキシエチルクロライド（関東化学（株）製）85 ml とを混合し、得られた混合溶液をオートクレーブ中に入れ、100℃で24時間反応させた。この時、内圧は、1.3 kgf/cm<sup>2</sup>であった。24時間後、析出した結晶と反応液との混合物に水酸化カリウム（片山化学工業（株）製）56 g を溶解した水溶液200 ml を加え、2層に別れた有機層を分液ロートで分液した。さらに、塩化メチレン（和光純薬工業（株）製）100 ml を加え抽出する操作を2回行った。分液した有機層をまとめ、飽和食塩水で洗浄した後、炭酸カリウム（和光純薬工業（株）製）を加えて乾燥し、減圧濾過した。得られた有機層の溶媒をロータリーエバポレーターを用いて留去し、残留分について常圧蒸留を行い、沸点135℃付近の留分を18.9 g 得た。この化合物が2-メトキシエチルジエチルアミンであることを<sup>1</sup>H-核磁気共鳴スペクトル（以下、NMRという）により確認した。

25 得られた2-メトキシエチルジエチルアミン8.24 g をテトラヒドロフラン（和光純薬工業（株）製）10 ml に溶解し、氷冷下、ヨウ化メチル（和光純薬工業（株）製）4.0 ml を加えた。30分後、

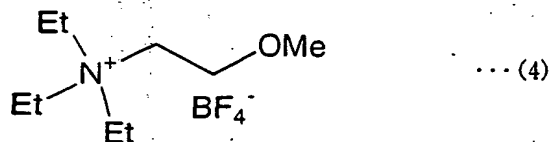


アイスバスを外し、室温にて一晩攪拌した。この反応溶液の溶媒を減圧留去し、得られた固形分をエタノール（和光純薬工業（株）製）－テトラヒドロフラン系で再結晶し、2－メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩を1.6 g 得た。

5 続いて、2－メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩 1.5. 0 g を蒸留水 100 ml に溶解し、酸化銀（関東化学（株）製）6. 37 g を加え、3 時間攪拌した。この反応混合物を減圧濾過して、沈殿物を取り除いた後、攪拌下、42% テトラフルオロボウ酸（関東化学（株）製）を反応液が pH 5～6 付近になるまで少量ずつ  
10 加えた。この反応溶液を凍結乾燥し、さらに真空ポンプで水を十分留去し、室温（25℃）で液体状の化合物（3）を12. 39 g 得た。

化合物（3）のNMRチャート（溶媒：重クロロホルム）を第1図に示す。

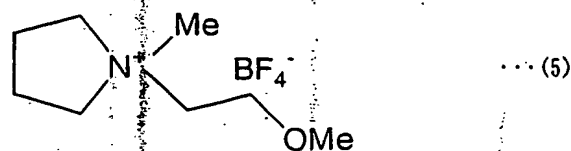
[合成例2] 化合物（4）の合成



ヨウ化メチルをヨウ化エチルに変えた以外は、合成例1と同様の方法で上式に示される化合物（4）を合成した。凍結乾燥後、得られた白色結晶をエタノールから再結晶し、純品を得た。

化合物（4）のNMRチャート（溶媒：重クロロホルム）を第2図  
20 に示す。

[合成例3] 化合物（5）の合成

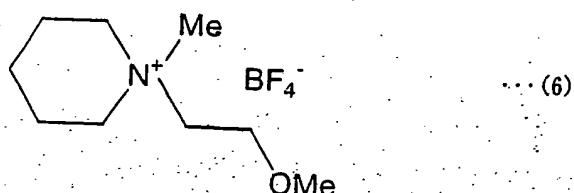


ジエチルアミンの代わりにピロリジンを用い、オートクレーブでの反応温度を90℃とした以外は、合成例1と同様にして、上式に示される化合物（5）を合成した。目的物は常温（25℃）で液体であっ

た。

化合物 (5) の NMR チャート (溶媒: 重クロロホルム) を第 3 図に示す。

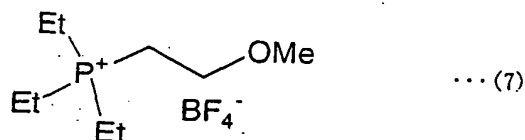
[合成例 4] 化合物 (6) の合成



ジエチルアミンの代わりにピペラジンを用い、オートクレーブでの反応温度を 100℃ とした以外は、合成例 1 と同様にして、上式に示される化合物 (6) を合成した。目的物は常温 (25℃) で液体であった。

化合物 (6) の NMR チャート (溶媒: 重クロロホルム) を第 4 図に示す。

[合成例 5] 化合物 (7) の合成

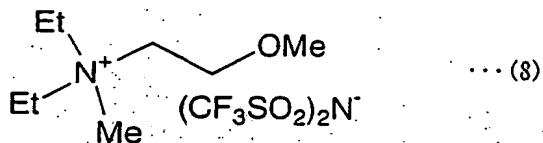


トリエチルホスフィントルエン溶液 (トリエチルホスフィン約 20% 含有、関東化学 (株) 製) 200 ml と、2-メトキシエチルクロライド (関東化学 (株) 製) 50 ml を混合し、還流下で 24 時間反応させた。その後、溶媒を留去し、さらに真空ポンプを用いて溶媒および未反応試薬を完全に留去した。この残留物をエタノール-THF 系で再結晶し、45 g の 2-メトキシエチルトリエチルホスホニウム塩化物塩を得た。

得られた 2-メトキシエチルトリエチルホスホニウム塩化物塩 200 g を蒸留水 100 ml に溶解し、酸化銀 (関東化学 (株) 製) 108.9 g を加え 2 時間攪拌した。減圧濾過により沈殿物を取り除いた後、攪拌下、42% テトラフルオロホウ酸 (関東化学 (株) 製) を反応液

が pH 5 ~ 6 付近になるまで、少量ずつ加えた。この反応溶液を凍結乾燥し、さらに真空ポンプで水を十分留去し、室温 (25℃) で液体状の化合物 (7) を 23.87 g 得た。

[合成例 6] 化合物 (8) の合成



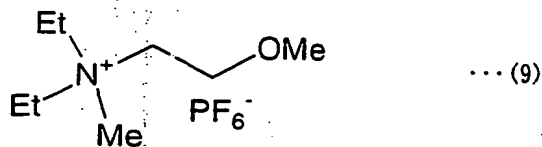
合成例 1 と同様の方法で得られた 2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩 10.0 g をアセトニトリル (関東化学 (株) 製) 50 mL に溶解した。これにトリフルオロメタン酸イミドリチウム (キシダ化学 (株) 製) 9.5 g を加え、これが完全に溶解した後、さらに 15 分間撹拌した。

アセトニトリルを減圧留去し、残留分に水を加え、2 層に分離した有機層を分液し、水で 5 回洗浄し、有機層中の不純物を取り除いた。

洗浄後の有機層を真空ポンプにて減圧にし、水を十分に留去し、室温で液体状の化合物 (8) を 6.8 g 得た。

化合物 (8) の NMR チャート (溶媒: 重クロロホルム) を第 5 図に示す。

[合成例 7] 化合物 (9) の合成

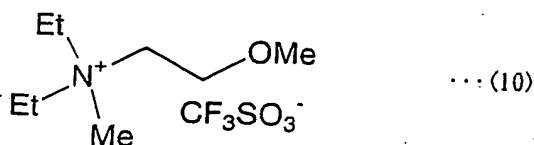


合成例 1 と同様の方法で得られた 2-メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩 10.0 g をアセトニトリル (関東化学 (株) 製) 50 mL に溶解した。これにヘキサフルオロりん酸銀 (アルドリッチ社製) 9.26 g を加え、1 時間撹拌した。

反応液をセライト濾過し、反応液中の固体分を取り除き、溶媒留去後、さらに真空下で充分乾燥させ、常温 (25℃) で液体の化合物 (9) を 10.1 g 得た。

化合物（９）のNMRチャート（溶媒：重ジメチルスルホキシド）を第６図に示す。

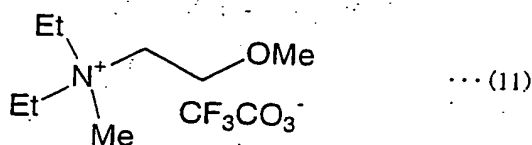
〔合成例８〕 化合物（１０）の合成



ヘキサフルオロりん酸銀をトリフルオロメタンスルホン酸銀（アルドリッチ社製）に代え、これを２－メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩に対して等モル加えた以外は、合成例７と同様の方法により、常温（２５℃）で液体の化合物（１０）を得た。

化合物（１０）のNMRチャート（溶媒：重ジメチルスルホキシド）を第７図に示す。

〔合成例９〕 化合物（１１）の合成



溶媒をアセトニトリルからクロロホルム（和光純薬工業（株）製）に代えるとともに、ヘキサフルオロりん酸銀をトリフルオロ酢酸銀（アルドリッチ社製）に代え、これを２－メトキシエチルジエチルメチルアンモニウムヨウ素塩に対して等モル加えた以外は、合成例７と同様の方法により、常温（２５℃）で液体の化合物（１１）を得た。

化合物（１１）のNMRチャート（溶媒：重ジメチルスルホキシド）を第８図に示す。

〔実施例１～５〕 電気二重層キャパシタ

合成例１～５で得られた各電解質塩を、それぞれプロピレンカーボネート（以下、PCという）に２．０M溶解させた溶液を電解液とし、以下のような手順で電気二重層キャパシタを作製した。

まず、フェノール樹脂原料のアルカリ賦活品からなる活性炭（MS P-20、関西熱化学（株）製）、導電性カーボン、ポリウレタン樹

脂、N-メチルピロリドン（以下、NMPという）を、活性炭：導電性カーボン：ポリウレタン樹脂：NMP = 41.9 : 3.7 : 2.2 : 52.2の割合で混合してペースト状にし、電気二重層キャパシタの正負極の分極性電極組成物を調製した。得られたペースト状の分極性電極組成物をアルミニウム基板に、乾燥膜厚が100  $\mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布し、80℃で4時間乾燥させた後、圧延して分極性電極を得た。この分極性電極を用い、セルロース系のセパレーターを一对の分極性電極間に介在させてセルを組み立て、上記各電解液を注液して電気二重層キャパシタとした。

#### [比較例1]

非水系電気二重層キャパシター用電解質塩として一般に普及しているテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（以下、TEAという）を用い、この電解質塩のPC飽和溶液（濃度約1.5M）を電解液として用いた以外は、上記実施例と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

#### [比較例2]

電解液として、TEAをPCに1M溶解させた溶液を用いた以外は、上記実施例と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。

#### [静電容量、イオン電導率]

上記各実施例および比較例で得られた電気二重層キャパシタについて、下記条件にて電流密度充放電試験を行い、静電容量を測定するとともに、-20℃におけるイオン電導率を測定した。

#### (静電容量測定条件)

各電気二重層キャパシタを電流密度1.59 mA/cm<sup>2</sup>、2.0 ~ 2.5 Vの設定で充放電を行った。定電流で充電し、電圧が設定電圧に達してから2時間以上定電圧充電を行った後に、1.59 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で放電を行い、電気エネルギーの積算値から静電容量を算出した。結果を表1に示す。

#### [表1]

	電解質塩	電解質塩濃度 (M)	静電容量 (F/g)	イオン電導率 (-20°C) (mS/cm)
実施例1	化合物(3)	2.0	32.1	7.3
実施例2	化合物(4)	2.0	31.0	6.2
実施例3	化合物(5)	2.0	33.5	6.8
実施例4	化合物(6)	2.0	31.8	5.8
実施例5	化合物(7)	2.0	30.5	5.6
比較例1	TEA	飽和(1.5)	27.0	-
比較例2	TEA	1.0	24.0	3.5

表1に示されるように、本発明の4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩を電解質塩として用いた実施例1～5では、各比較例よりも高い静電容量を示していることがわかる。

また、実施例1～5では、各比較例よりも高濃度であるにも拘わらず、電解質塩の析出がないため、比較例2のイオン電導率よりも高くなり、低温時においてより多くの電気量を取り出せ有用であることがわかる。なお、比較例1の電解液では、電解質塩が析出してイオン電導率の測定が不可能であった。

#### 〔実施例6〕 電気二重層キャパシタ

合成例1で得られた電解質塩を、PCとエチレンカーボネート（以下、ECという）との混合溶媒（PC：EC＝9：1）に溶かし、濃度2.0 Mの電解液とした後、両面塗りの分極性電極（8 cm×16 cm）2枚、片面塗りの分極性電極（8 cm×16 cm）2枚を作製し、Niタブ端子を溶接した。

これらの分極性電極を両面塗り2枚の外側両側に片面塗り各々1枚を正負極となるように組み合わせ、ラミネートでパックして電気二重層キャパシタを試作した。得られた電気二重層キャパシタについて、充放電試験を行い、放電カーブを用いてエネルギー換算法で静電容量を求めたところ、180 Fであった。

#### 〔実施例7〕 電気二重層キャパシタ

〔1〕 活性炭の製造（ポリカルボジイミドを原料とするもの）

2, 4-トリレンジイソシアネート/2, 6-トリレンジイソシアネート (80/20) の混合物 54 重量部をテトラクロロエチレン 500 重量部中で、カルボジイミド化触媒 (1-フェニル-3-メチルホスフォレンオキサイド) 0.12 重量部とともに、120℃で4時間反応させ、ポリカルボジイミド溶液を得た。溶媒を減圧留去により除去し、粘性の高い液体状のポリカルボジイミド樹脂を得た。

続いて、得られたカルボジイミド樹脂を300℃で5時間処理して完全に固化させた後、800℃で1時間加熱処理して炭化させた。この炭化物を900℃で1時間当たり炭化物1重量部に対し、水5重量部の割合で水を導入する水蒸気賦活処理を2時間行い、目的の活性炭を6.2重量部得た。

## [2] 電気二重層キャパシタの製造

合成例1で得られた電解質塩をPCに溶かして濃度2.0Mの電解液とし、分極性電極に用いる活性炭をMSP-20から上記方法で作製した活性炭に代えた以外は、実施例6と同様の方法で電気二重層キャパシタを作製した。

得られた電気二重層キャパシタについて、充放電試験を行い、放電カーブを用いてエネルギー換算法で静電容量を求めたところ、178Fであった。

## 20 [実施例8] 電気二重層キャパシタ

活性炭 (MSP-20、関西熱化学 (株) 製)、導電材 (デンカブラック HS100、電気化学工業 (株) 製)、結着剤 (PVdF900、呉羽化学 (株) 製) を用い、配合比 (活性炭100に対する配合比 (質量比)) を活性炭:導電剤:結着剤=100:3:5とした充填物質およびN-メチル-2-ピロリドン (NMP) (一級品、片山化学工業 (株) 製) を、充填物質:NMP=100:212.5 (質量比) の割合で混合したスラリーを、Al/AlO<sub>x</sub>シート (30CB、日本蓄電器工業 (株) 製) (250mm×150mm×0.030mm) に幅90mmで塗布後、乾燥 (80℃)、圧延 (充填密

度、約  $0.7 \text{ g/cm}^3$ ) し、 $50.0 \text{ mm}$  (内、塗布部  $40.0 \text{ mm}$ )  $\times 20 \text{ mm}$  に裁断したものを電極とした。

この際、正極は約  $0.092 \text{ g}$ 、負極は約  $0.096 \text{ g}$  の質量を持つ電極を選び、正極には幅  $3.0 \text{ mm}$  の  $\text{Al}$  テープ、負極には幅  $3.0 \text{ mm}$  の  $\text{Ni}$  テープを溶接した。

セルロースセパレータ (厚さ  $0.035 \text{ mm}$ 、 $\text{FT40-35}$ 、日本高度紙工業 (株) 製) を  $54.0 \times 22.0 \text{ mm}$  に裁断したもの2枚を介して、上述のようにして作製した正極2枚、負極2枚を対向させて組み、上記  $30 \text{ CB}$  ( $t = 30 \mu\text{m}$ 、 $50.0 \text{ mm} \times 20.0 \text{ mm}$ ) に  $\text{Al}$  テープを溶接したものを  $\text{Al}/\text{AlO}_x$  参照電極としてセパレータに介して電極群を得た。

合成例6で得られた4級塩 (イオン性液体) を電解液とし、これを上記電極群の空間体積に対して  $100.0 \text{ vol}\%$  注液した後、約  $76 \text{ Torr}$  で30分間減圧し、ラミネードパッキングして電気二重層キャパシタを得た。

### [比較例3]

$\text{TEA}$  (テトラエチルアンモニウム) -  $\text{BF}_4$  の  $1.0 \text{ M}$  プロピレンカーボネート溶液 ( $\text{LIPASTE-P}$ 、 $\text{EAFIN}$ 、富山化学工業 (株) 製) を電解液とし、これを上記実施例8と同様にして得られた電極群に、実施例8と同様にして注液し、電気二重層キャパシタを得た。

上記実施例8および比較例3で得られた電気二重層キャパシタについて、以下の①～③の電氣的試験を行い、初期容量、放電性能の温度依存性、自己放電性能を評価した。

#### ① 初期容量

下記サイクルを3回行った。

充電:  $10 \text{ mA}$ 、 $2.5 \text{ V}$ 、 $1 \text{ mA}$  終止 ( $25^\circ\text{C}$ )

休止: 1時間 ( $25^\circ\text{C}$ )

放電:  $10 \text{ mA}$ 、 $0.0 \text{ V}$  終止 ( $25^\circ\text{C}$ )



## ②温度別放電性能

充電：10 mA, 2.5 V, 1 mA 終止 ( $x^{\circ}\text{C}$ )

休止：6 時間 ( $x^{\circ}\text{C}$ )

放電：10 mA, 0.0 V 終止 ( $x^{\circ}\text{C}$ )

$x = -20.0, 0.0, 25.0, 40.0, 60.0$

## ③自己放電性能

下記条件で充電後  $60.0^{\circ}\text{C}$  にて放置。

充電：10 mA, 2.5 V, 1 mA 終止 ( $25^{\circ}\text{C}$ )

上記電氣的試験の結果を第9～11図に示した。

第9図に示されるように、実施例8で得られた電気二重層キャパシタは、比較例とほぼ同等の電気量が得られていることがわかる。

第10図に示されるように、実施例8で得られた電気二重層キャパシタは、低温側において放電容量を得ることが難しいものの、高温側において良好な放電容量が得られていることがわかる。

第11図に示されるように、自己放電性能においても、実施例8と比較例3で得られた電気二重層キャパシタは同等であることがわかる。

このように、イオン性液体のみを電解液として用いた場合にも、通常の有機電解液と同等の性能の電気二重層キャパシタを得ることができ、コスト面、安全面を考慮すれば、イオン性液体のみからなる電解液は、有用な蓄電デバイス用電解液となり得ることがわかる。

### [実施例9] 二次電池

#### [1] 電解液の調製

合成例6で得られた4級塩（イオン性液体）70.8重量部にトリフルオロスルホン酸イミドリチウム29.2重量部を混合・溶解することで電解液を調製した。

#### [2] 正極の作製

正極活物質である  $\text{LiCoO}_2$  91重量部と、導電剤であるケッチェンブラック3重量部と、N-メチル-2-ピロリドン90重量部にポリブッ化ビニリデン (PVDF) 10重量部を溶解した溶液を60

重量部と、N-メチル-2-ピロリドン15重量部と、を攪拌・混合し、ペースト状の正極合剤を調製した。

この正極合剤をアルミ箔上に乾燥膜厚 $100\mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布した後、 $80^\circ\text{C}$ で2時間乾燥し、圧延することによって $\text{LiCoO}_2$ 正極を作製した。

### [3] リチウム二次電池の作製

上記で得られた正極および負極である金属リチウムをそれぞれ $12\phi$ の大きさに切り取り、セパレータであるポリオレフィン多孔膜(E25MMS、東燃タピルス(株)製)を、切り取った各正負極の間に挟み、上記にて調製した電解液を注液・含浸させることによって、コイン型のリチウム二次電池を作製した。

### [実施例10] 二次電池

電解液として、合成例1で得られた4級塩(イオン性液体)90.6重量部と、テトラフルオロホウ酸リチウム9.4重量部とを混合・溶解したものを用いた以外は、実施例9と同様にしてコイン型のリチウム二次電池を作製した。

上記実施例9, 10で得られた各二次電池について、充電時の上限電圧を $4.2\text{V}$ 、放電時の終止電圧を $3\text{V}$ とし、電流密度 $0.025\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流で、充電時は定電流低電圧充電、放電時は定電流放電により充放電試験を行った。

その結果、実施例9の二次電池における $\text{LiCoO}_2$ 当たりの放電容量は $117.8\text{mAh}/\text{g}$ であり、実施例10における $\text{LiCoO}_2$ 当たりの放電容量は $115.4\text{mAh}/\text{g}$ であり、いずれもリチウム二次電池として十分な値を示した。実施例9の二次電池における充放電特性のグラフを第12図に示す。

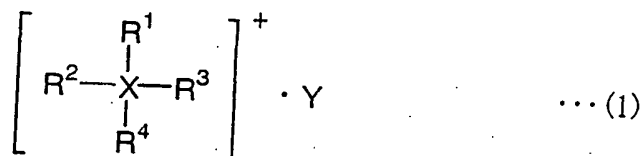
以上に述べたように、本発明によれば、置換基としてアルコキシアルキル基を少なくとも1つ有する4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩からなる蓄電デバイス用電解質塩であるから、低融点を有するとともに、非水系有機溶媒への溶解性に優れている。したがって、

これらの4級塩を用いて蓄電デバイス用電解液を調製した場合に、従来よりも電解液濃度を高濃度にすることができ、かつ、低温時に電解質塩が析出することがないため、低温特性に優れるとともに、高い充放電容量、静電容量を有する蓄電デバイス（電気二重層キャパシタ、二次電池、コンデンサ等）を提供することができる。

また、本発明のイオン性液体は、製造および取り扱いが容易であるとともに、従来知られている有機イオン性液体よりも広い電位窓を有するので、室温以下の温度で使用可能な新しい電解質として、金属や合金の電析、めっき用電解浴、各種の電池やキャパシター等のエネルギー貯蔵用の電気化学デバイス用電解質として好適に用いることができる。

## 請求の範囲

1. 下記一般式(1)で示され、融点が50℃以下であることを特徴とするイオン性液体。



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数1～5のアルキル基、

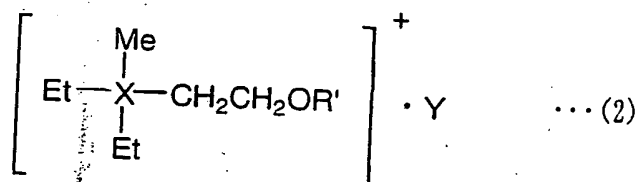
または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基( $R'$ はメチル基またはエチル基を示し、 $n$ は1～4の整数である。)を示し、これら $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^4$ のいずれか2個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも1つは上記アルコキシアルキル基である。 $X$ は窒素原子またはリン原子を示し、 $Y$ は一価のアニオンを示す。〕

2. 融点が25℃以下であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のイオン性液体。

3. 前記 $X$ が窒素原子であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載のイオン性液体。

4. 前記 $X$ が窒素原子、 $R'$ がメチル基、 $n$ が2であることを特徴とする請求の範囲第3項記載のイオン性液体。

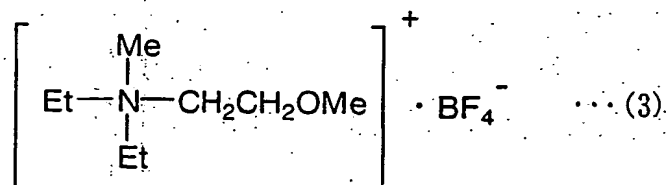
5. 下記一般式(2)で示されることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載のイオン性液体。



〔式中、 $R'$ はメチル基またはエチル基を示し、 $X$ は窒素原子またはリン原子を示し、 $Y$ は一価のアニオンを示す。また、 $Me$ はメチル基を、 $Et$ はエチル基を意味する。〕

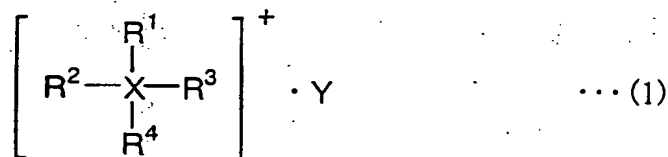
6. 前記 Y が  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、または  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$  であることを特徴とする請求の範囲第 1 乃至第 5 項のいずれか 1 項に記載のイオン性液体。

7. 下記式 (3) で示されることを特徴とする請求の範囲第 5 項記載のイオン性液体。



〔式中、Me はメチル基を、Et はエチル基を意味する。〕

8. 下記一般式 (1) で示される 4 級塩からなることを特徴とする蓄電デバイス用電解質塩。



〔式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  は互いに同一もしくは異種の炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、

または  $\text{R}'-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-$  で表されるアルコキシアルキル基 ( $\text{R}'$  はメチル基またはエチル基を示し、 $n$  は 1 ～ 4 の整数である。)

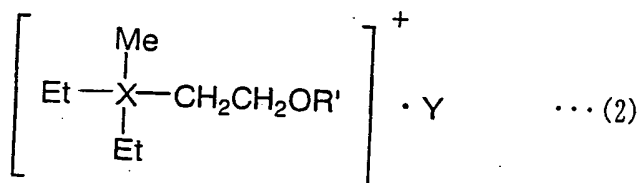
を示し、これら  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  のいずれか 2 個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  の内少なくとも 1 つは上記アルコキシアルキル基である。X は窒素原子またはリン原子を示し、Y は一価のアニオンを示す。〕

9. 前記 X が窒素原子である 4 級アンモニウム塩からなることを特徴とする請求の範囲第 8 項記載の蓄電デバイス用電解質塩。

10. 前記 X が窒素原子、 $\text{R}'$  がメチル基、 $n$  が 2 である 4 級アンモニウム塩からなることを特徴とする請求の範囲第 9 項記載の蓄電デバイス用電解質塩。

11. 下記一般式 (2) で示される 4 級塩からなることを特徴とする

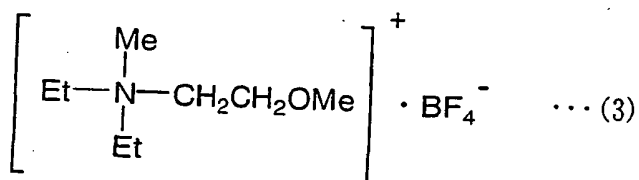
る請求の範囲第8項記載の蓄電デバイス用電解質塩。



〔式中、R' はメチル基またはエチル基を示し、Xは窒素原子またはリン原子を示し、Yは一価のアニオンを示す。また、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。〕

12. 前記Yが $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、または $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ であることを特徴とする請求の範囲第8項乃至第11項のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用電解質塩。

13. 下記式(3)で示されることを特徴とする請求の範囲第11項記載の蓄電デバイス用電解質塩。



〔式中、Meはメチル基を、Etはエチル基を意味する。〕

14. 融点が25℃以下であることを特徴とする請求の範囲第8乃至第13項のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用電解質塩。

15. 15. 請求の範囲第1項乃至第7項のいずれか1項に記載のイオン性液体のみからなることを特徴とする蓄電デバイス用電解液。

16. 請求の範囲第14項に記載の蓄電デバイス用電解質塩のみからなることを特徴とする蓄電デバイス用電解液。

17. 請求の範囲第1項乃至第7項のいずれか1項に記載のイオン性液体の少なくとも1種と、非水系有機溶媒とを含んでなることを特徴とする蓄電デバイス用電解液。

18. 請求の範囲第8乃至第13項のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用電解質塩の少なくとも1種と、非水系有機溶媒とを含んでな

ることを特徴とする蓄電デバイス用電解液。

19. 前記非水系有機溶媒がエチレンカーボネートまたはプロピレンカーボネートを主成分として含む混合溶媒であることを特徴とする請求の範囲第17項または第18項記載の蓄電デバイス用電解液。

20. 前記非水系有機溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネートから選ばれる1種または2種以上の混合溶媒であることを特徴とする請求の範囲第17項または第18項記載の蓄電デバイス用電解液。

21. 一对の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、

前記電解液として請求の範囲第15項乃至第20項のいずれか1項に記載の蓄電デバイス用電解液を用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

22. 前記分極性電極が樹脂から得られた炭素質材料を主成分として含むことを特徴とする請求の範囲第21項記載の電気二重層キャパシタ。

23. 前記樹脂がフェノール樹脂またはポリカルボジイミド樹脂であることを特徴とする請求の範囲第22項記載の電気二重層キャパシタ。

24. 前記炭素質材料がフェノール樹脂またはポリカルボジイミド樹脂を炭化後、賦活処理をしてなるものであることを特徴とする請求の範囲第22項記載の電気二重層キャパシタ。

25. 請求の範囲第15項または第16項に記載の蓄電デバイス用電解液と、常温で固体のイオン導電性塩とからなることを特徴とする蓄電デバイス用電解液。

26. 前記イオン導電性塩がリチウム塩であることを特徴とする請求の範囲第25項に記載の蓄電デバイス用電解液。

27. さらに非水系有機溶媒を含むことを特徴とする請求の範囲第

25項または第26項に記載の蓄電デバイス用電解液。

28. 正極および負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、電解液とを含む二次電池において、

5 前記電解液として請求の範囲第25項、第26項、または第27項に記載の蓄電デバイス用電解液を用いることを特徴とする二次電池。

29. 一对の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、

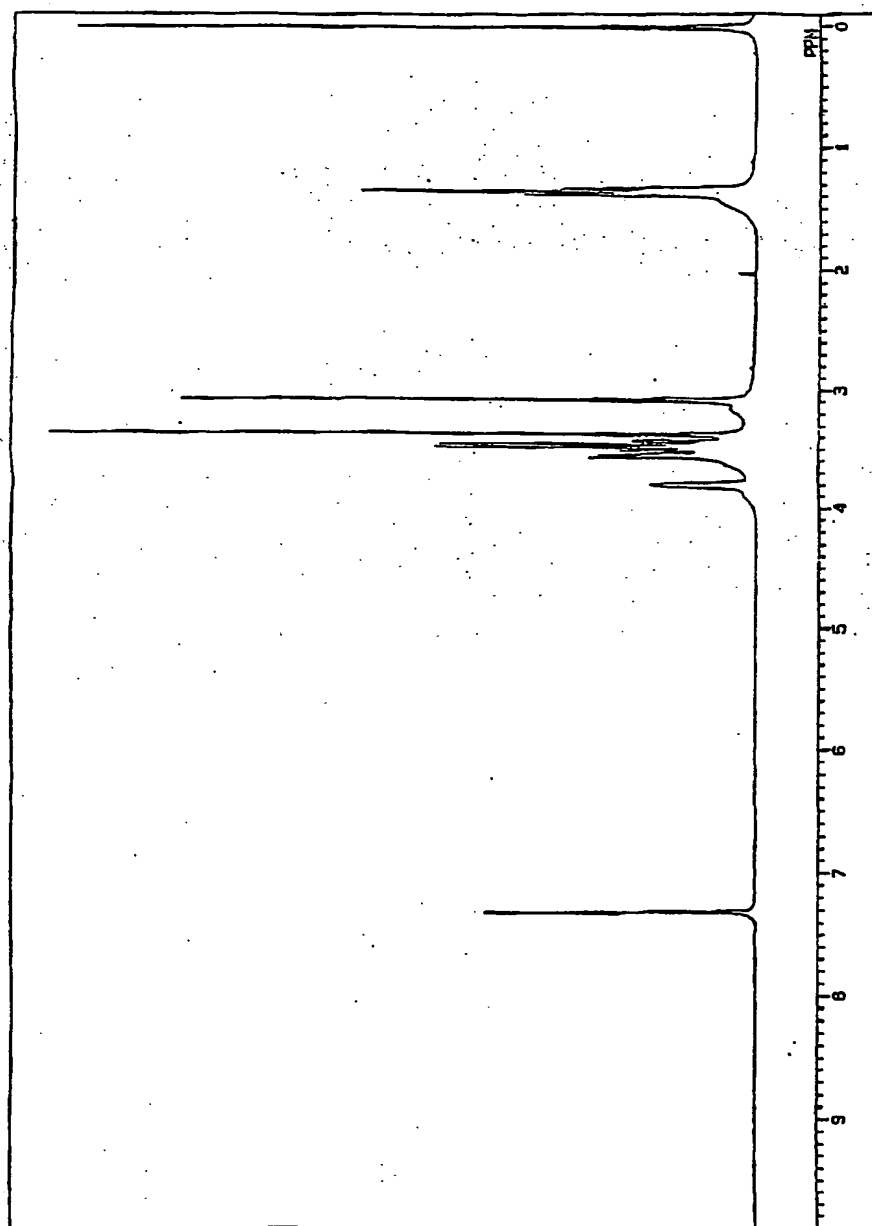
10 前記電解液として請求の範囲第25項、第26項、または第27項に記載の蓄電デバイス用電解液を用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

30. 正極および負極と、これら正負極に介在させたセパレータと、電解液とを含む蓄電デバイスにおいて、

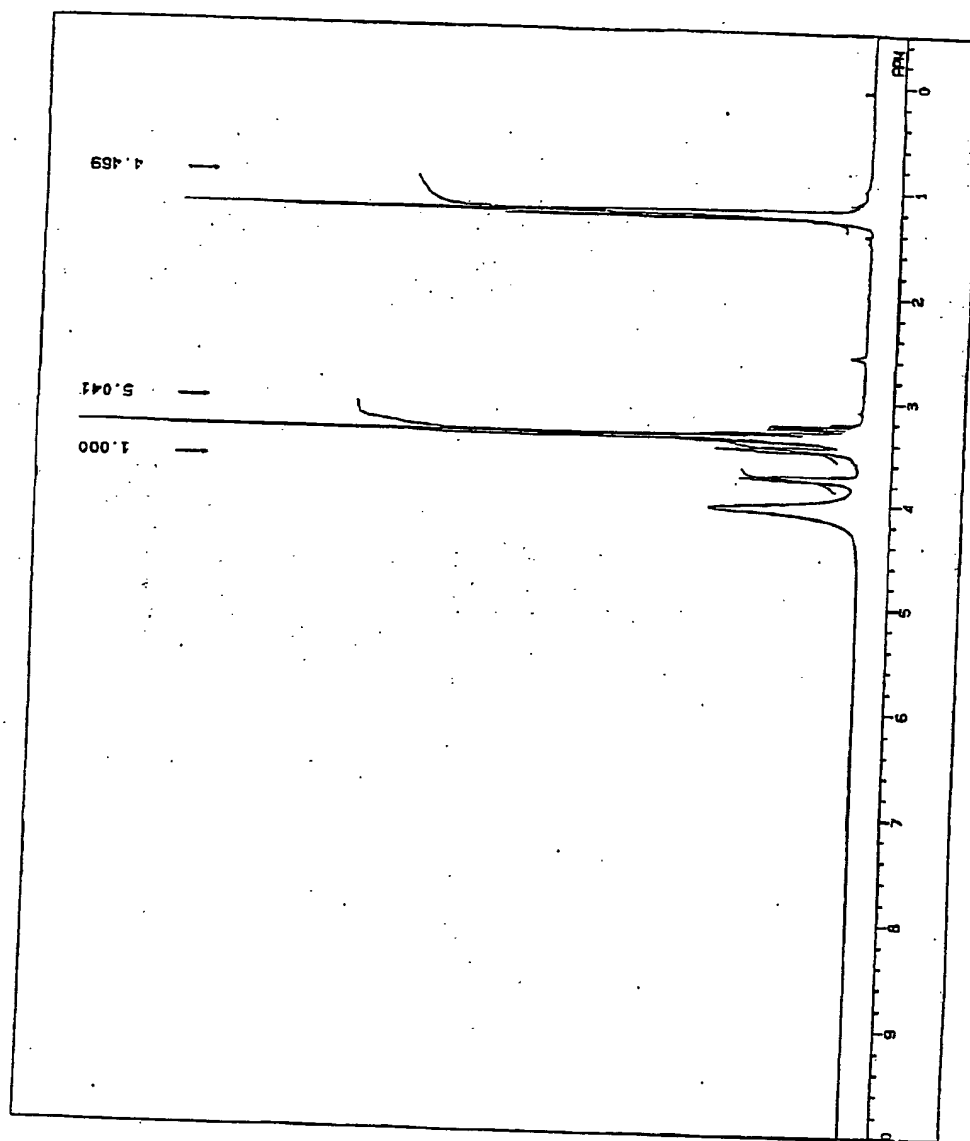
15 前記正極が活性炭であり、かつ、前記負極がリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料であるとともに、前記電解液が請求の範囲第25項、第26項、または第27項に記載の蓄電デバイス用電解液であることを特徴とする蓄電デバイス。



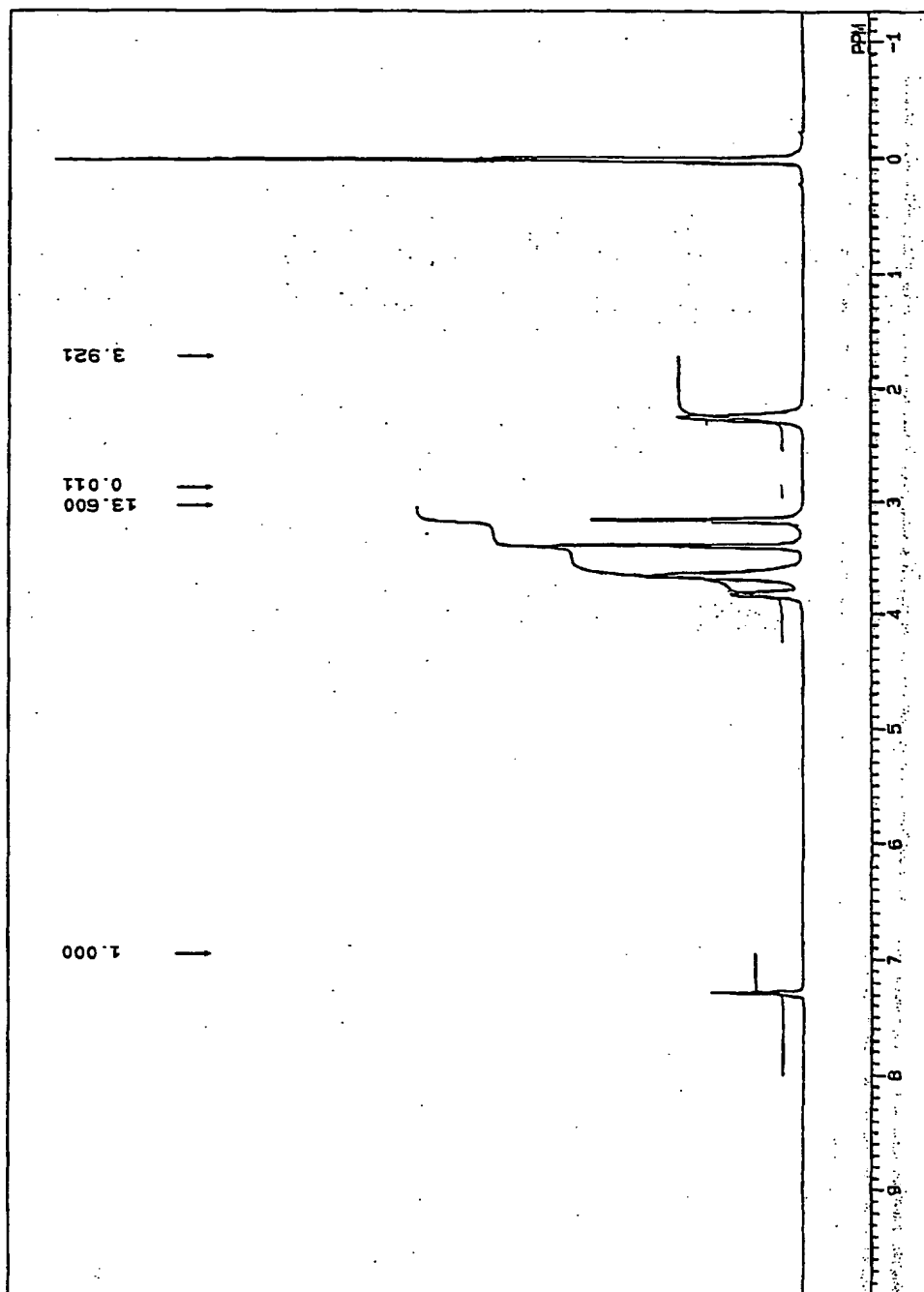
第1図



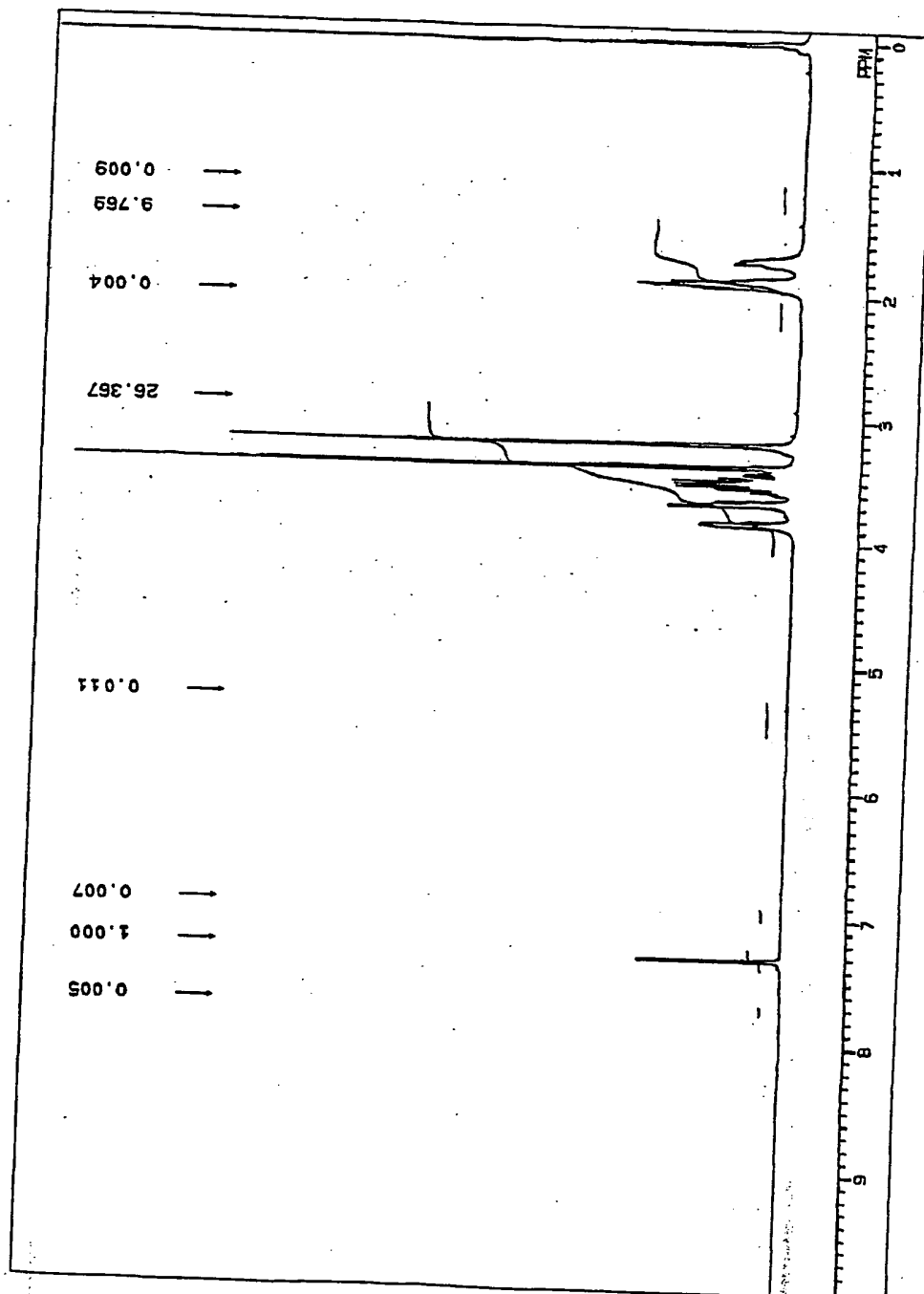
第 2 図



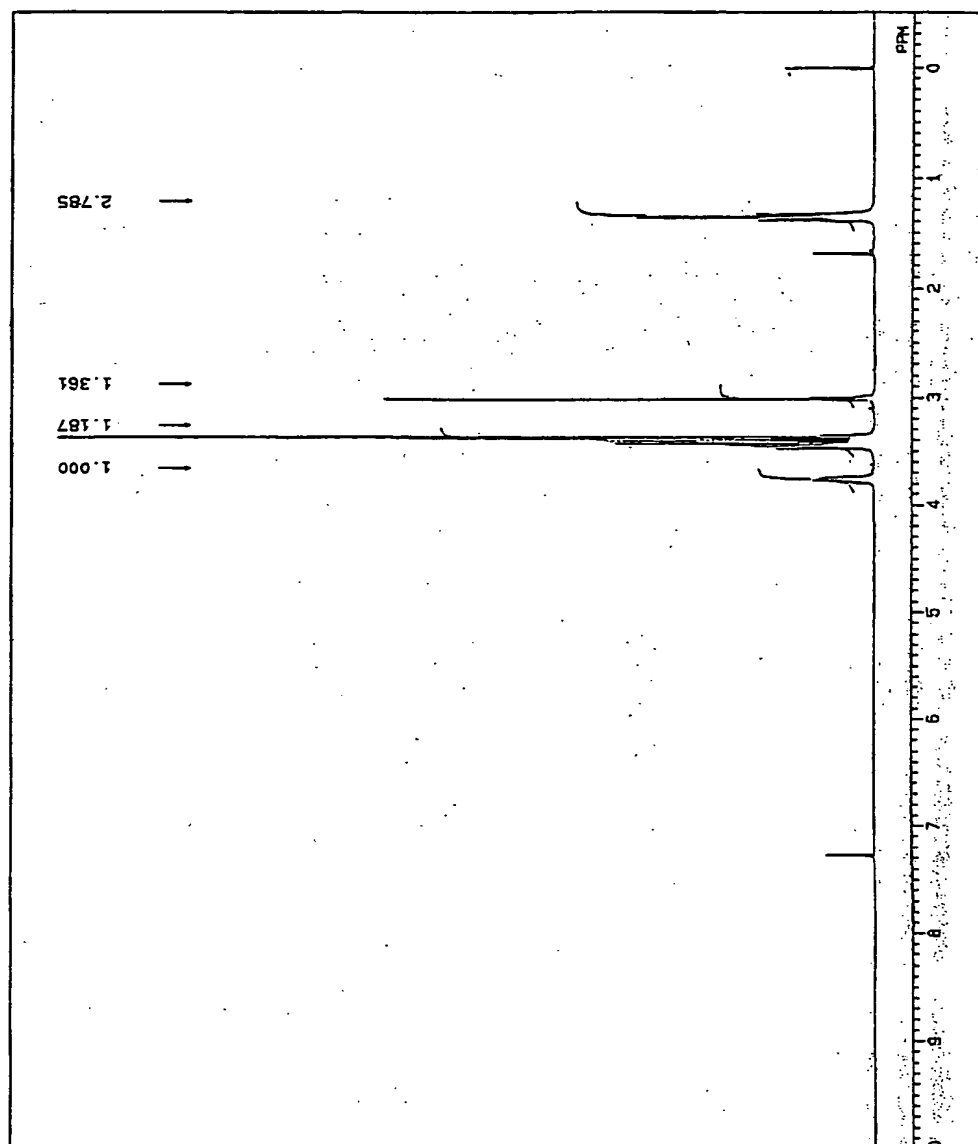
## 第3図



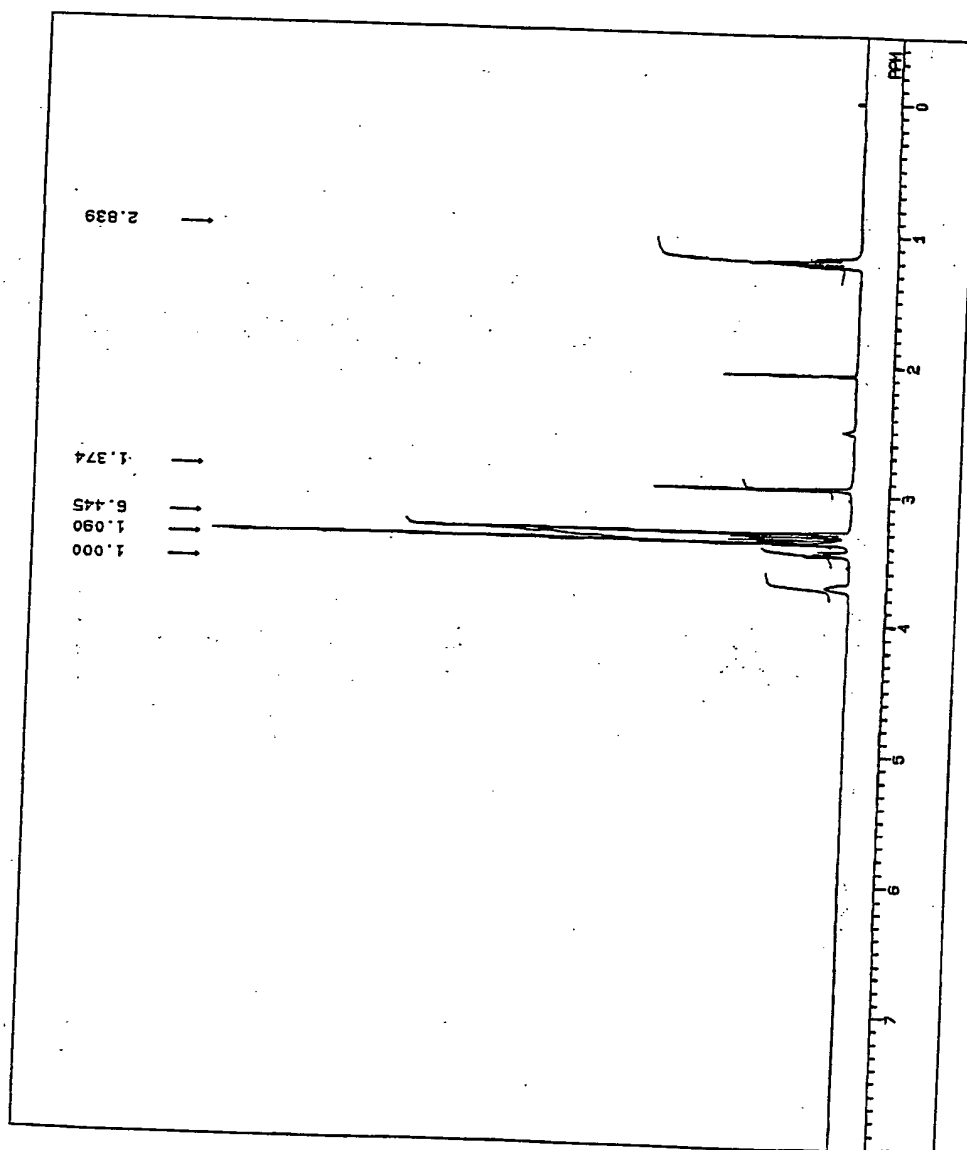
第4図



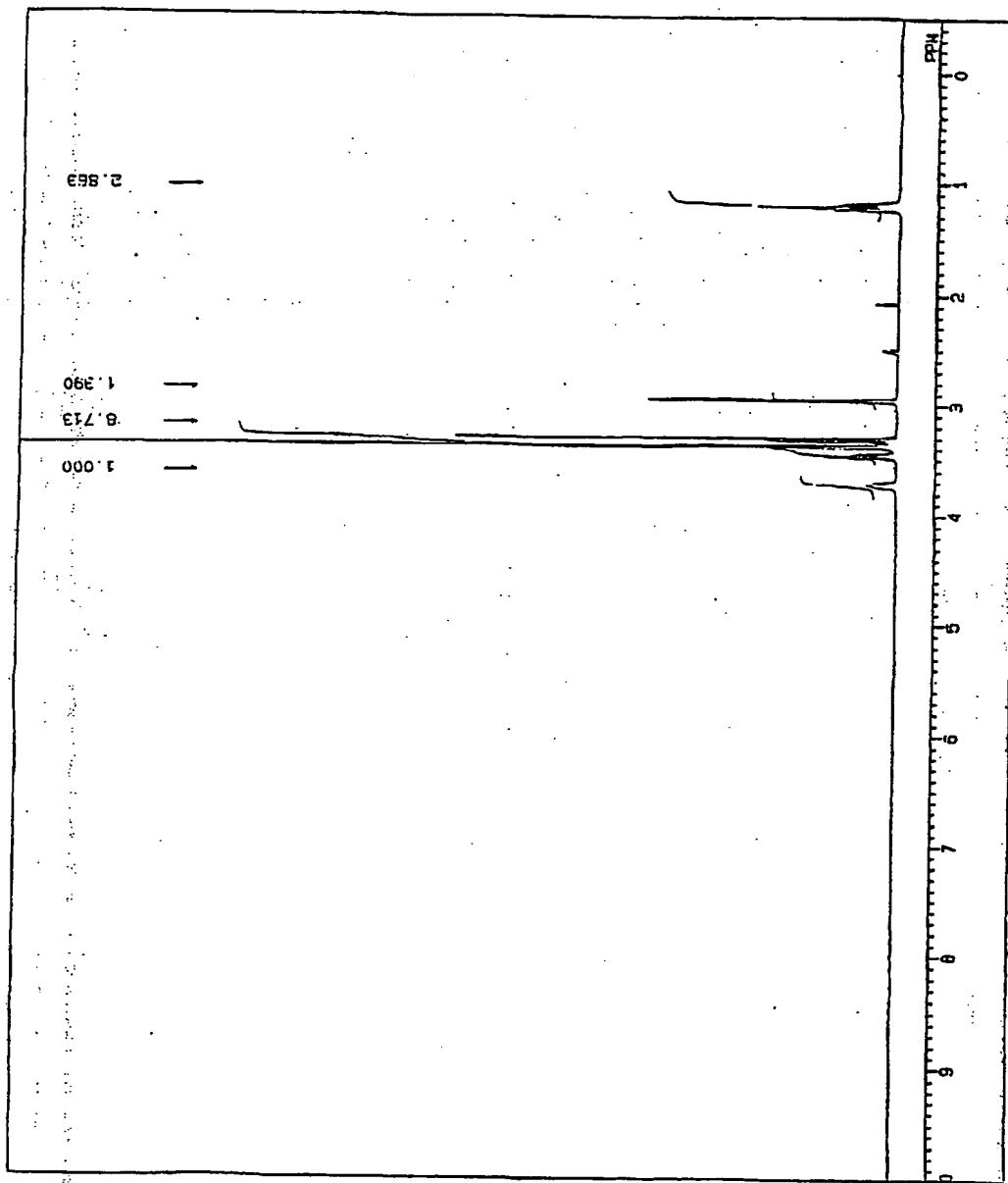
第5図



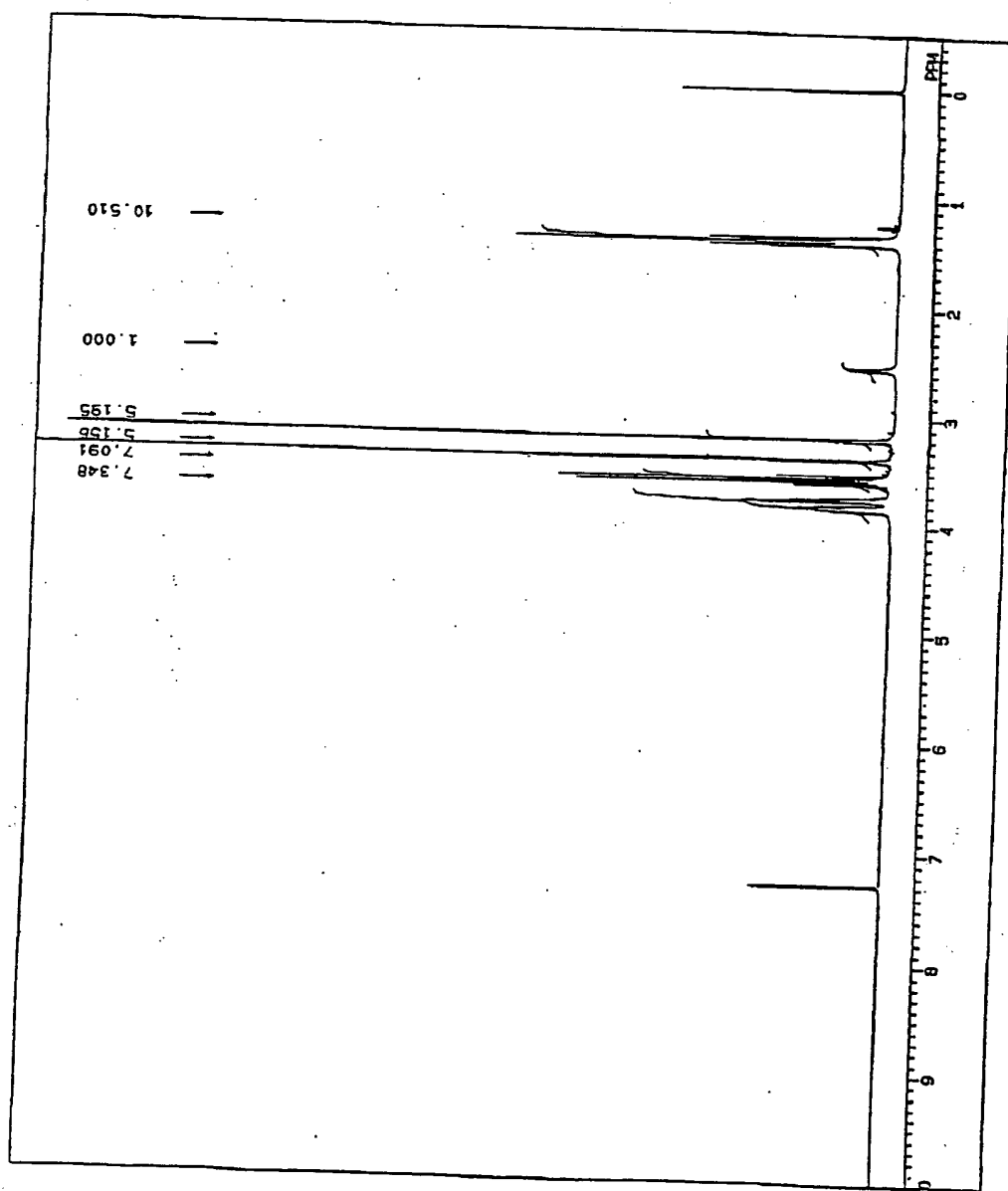
第6図



第7図

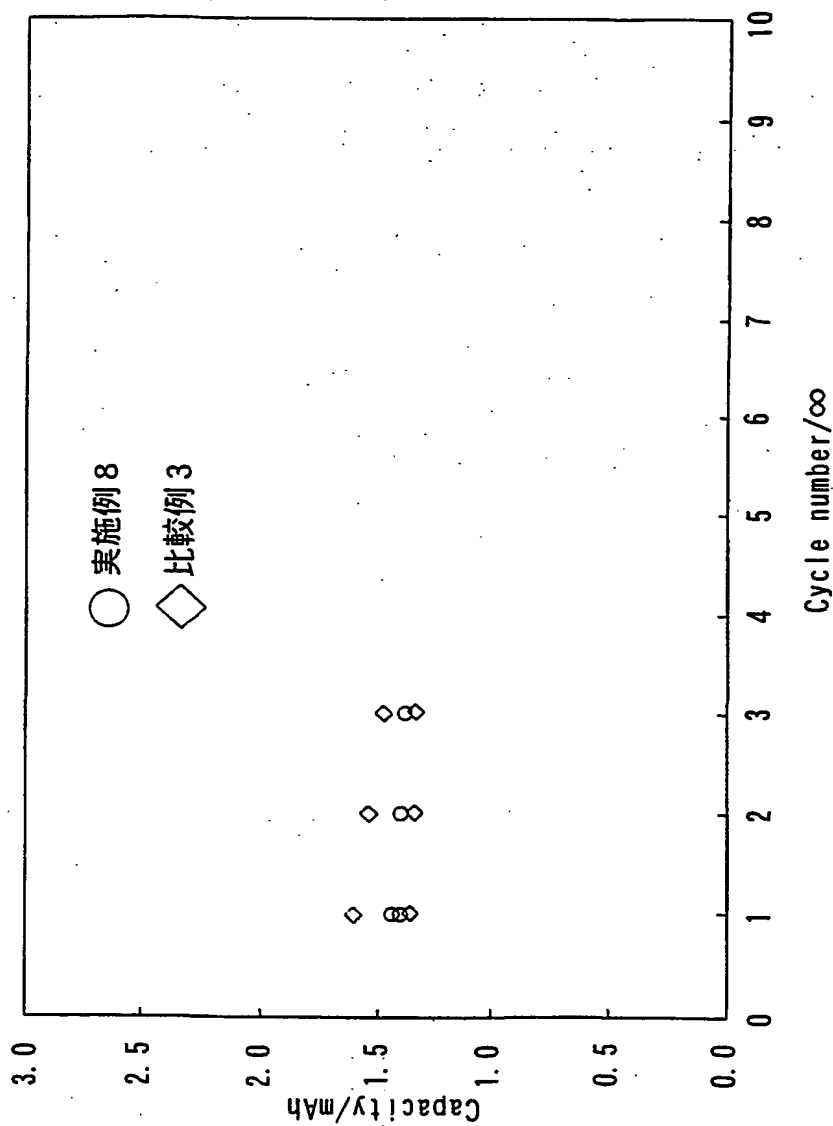


第 8 図

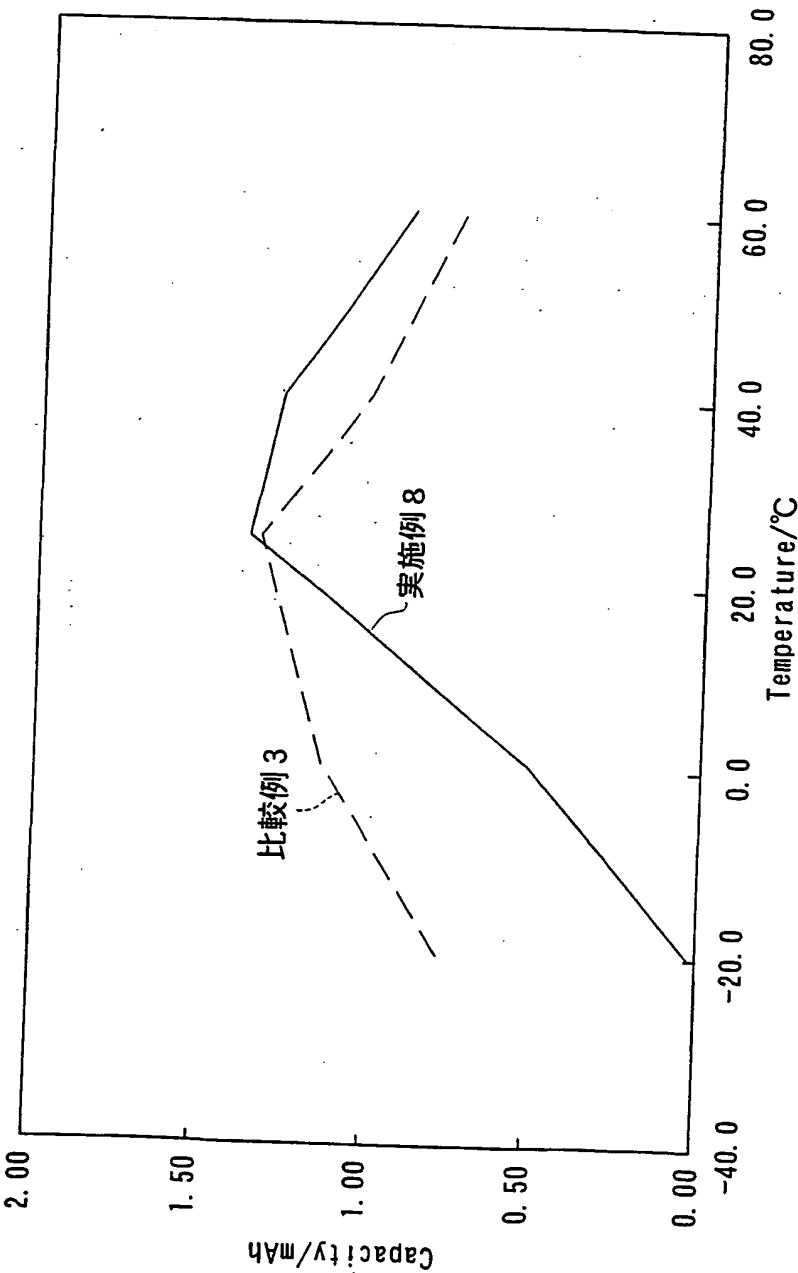




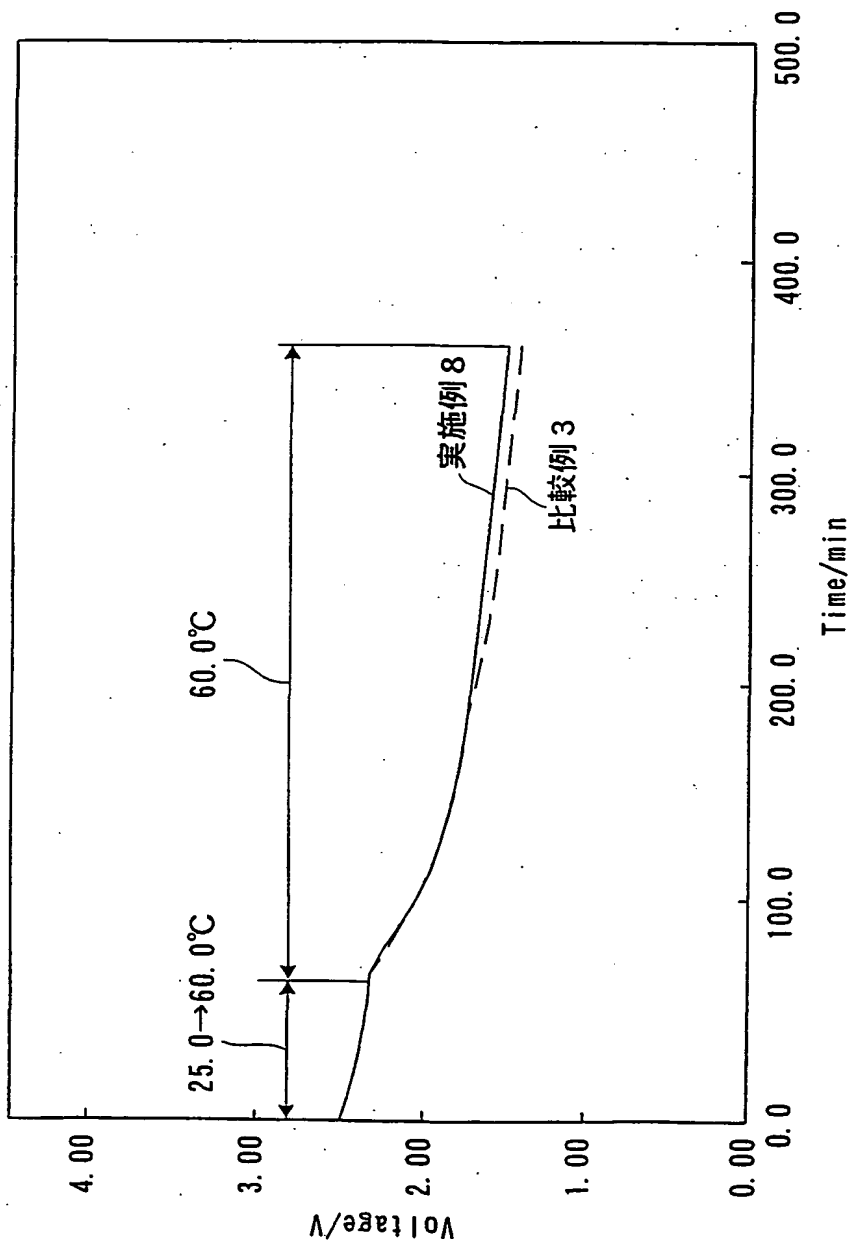
第9図



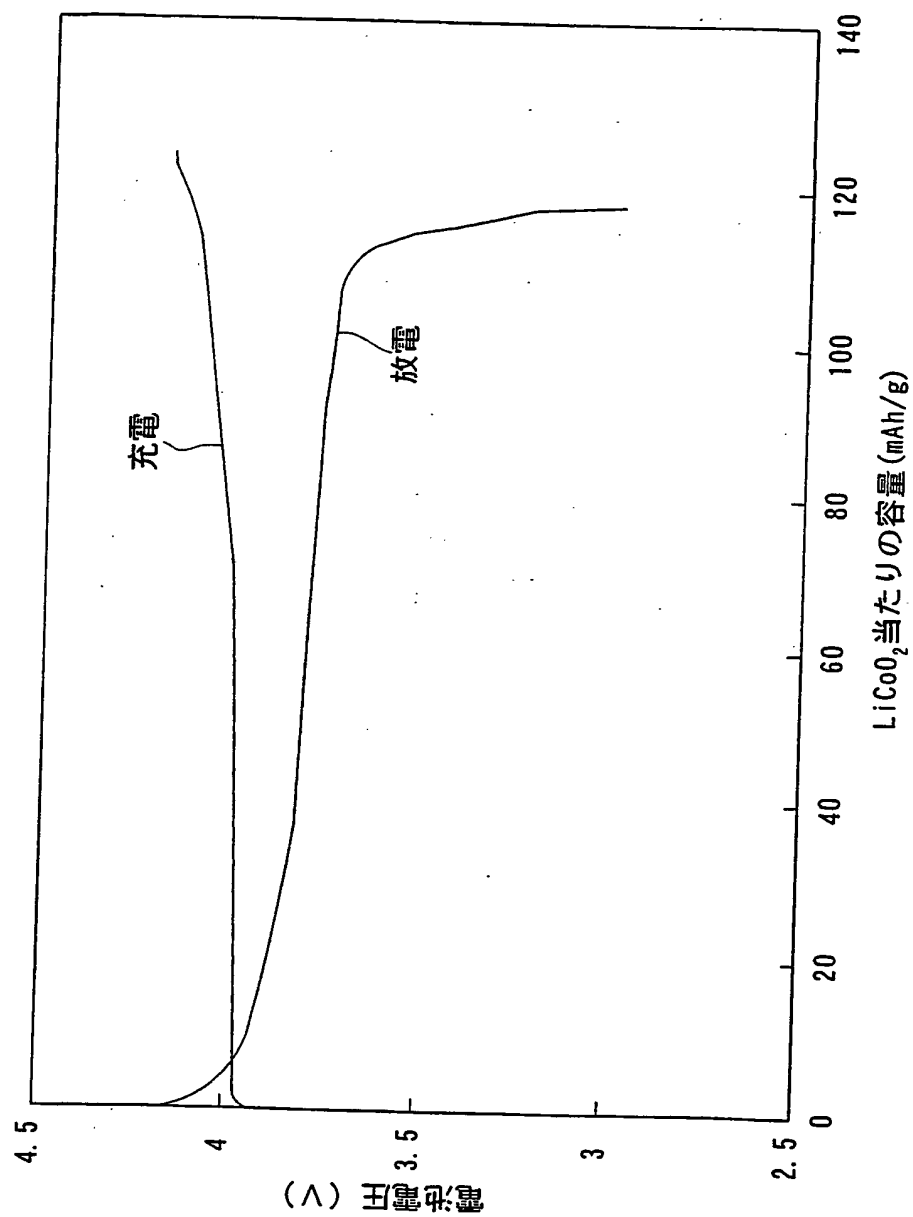
第 1 0 図



第 1 1 図



第 1 2 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02845

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C217/08, C07F9/54, H01G9/038, C07D295/08, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C217/08, C07F9/54, H01G9/038, C07D295/08, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

BEILSTEIN (STN), REGISTRY (STN), CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 4482713 A (BASF AG.), 13 November, 1984 (13.11.84), Example (particularly, No.25); Claims & JP 58-10542 A & EP 69343 A1 & DE 3126522 A1	1-5, 8-11, 14 6, 7, 12, 13, 15-30
X A	COOPER, E.I. et al., "Ambient Temperature Plastic Crystal Fast Ion Conductors (Plicfics)", Solid State Ionics, 1986, Vol.18, 19, pages 570 to 576	1-14 15-30
X Y	JP 4-349365 A (Toshiba Corp.), 03 December, 1992 (03.12.92), Par. Nos. [0016] to [0018]; example 5 (Family: none)	1-15 16-30

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
10 June, 2002 (10.06.02)

Date of mailing of the international search report  
25 June, 2002 (25.06.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02845

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 11-297355 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 29 October, 1999 (29.10.99), Claims (Family: none)	1-3, 6, 8, 9, 12, 14, 15 16-30 4, 5, 7, 10, 11, 13
Y A	JP 11-307121 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 November, 1999 (05.11.99), Claims (Family: none)	16-30 1-15
Y A	JP 11-260400 A (Toshiba Corp.), 24 September, 1999 (24.09.99), Claims; Par. Nos. [0020] to [0027] (Family: none)	16-30 1-15
Y A	EP 660345 A1 (Nisshinbo Industries, Inc.), 28 June, 1995 (28.06.95), Example & JP 7-161588 A & US 5838531 A	21-24, 29, 30 1-20, 25-28
Y A	JP 10-55717 A (Sony Corp.), 24 February, 1998 (24.02.98), Par. Nos. [0001], [0008] (Family: none)	21-24, 29, 30 1-20, 25-28

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C07C217/08, C07F9/54, H01G9/038,  
C07D295/08, H01M10/40

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C07C217/08, C07F9/54, H01G9/038,  
C07D295/08, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
) BEILSTEIN (STN), REGISTRY (STN), CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 4482713 A(BASF Aktiengesellschaft)1984. 11. 13	1-5,8+11,14
A	Example(特にExample No. 25)、claims & JP 58-10542 A & EP 69343 A1 & DE 3126522 A1	6,7,12,13,15-30
X	COOPER, E. I. et al.	1-14
A	'AMBIENT TEMPERATURE PLASTIC CRYSTAL FAST ION CONDUCTORS (PLICFICS)' Solid State Ionics, 1986, Vol. 18&19, p. 570-576	15-30

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.06.02

国際調査報告の発送日

10.06.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子

4H

3036

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

## C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 4-349365 A(株式会社東芝) 1992.12.03 【0016】-【0018】、実施例5 (ファミリーなし)	1-15 16-30
X Y A	JP 11-297355 A(工業技術院長) 1999.10.29 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3,6,8,9,12,14, 15 16-30 4,5,7,10,11,13
Y A	JP 11-307121 A(三菱化学株式会社) 1999.11.05 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	16-30 1-15
Y A	JP 11-260400 A(株式会社東芝) 1999.09.24 特許請求の範囲、【0020】-【0027】 (ファミリーなし)	16-30 1-15
Y A	EP 660345 A1(NISSHINBO INDUSTRIES, INC.) 1995.06.28 EXAMPLE & JP 7-161588 A & US 5838531 A	21-24,29,30 1-20,25-28
Y A	JP 10-55717 A(ソニー株式会社) 1998.02.24 【0001】、【0008】 (ファミリーなし)	21-24,29,30 1-20,25-28



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**